Ueber die

elektrolytische Oxydation von Leukobasen.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte

Dissertation.

Vorgelegt von

Karl Bub
aus Nürnberg.

Referent:
Prof. Dr. Wilh. Muthmann,

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Erlangen, 1905.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines teuren Vaters

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. H. Hofer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Privatdozent Dr. H. Hofer für das mir jederzeit bewiesene Interesse, sowie für die liebenswürdige Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Eine interessante und wichtige Klasse künstlicher organischer Farbstoffe ist die der Triphenylmethanreihe. Zu ihrer technischen Darstellung sind verschiedene Verfahren geeignet; gewöhnlich erhält man sie dabei in Form ihrer Leukoverbindungen, die durch Oxydation in den Farbstoff übergeführt werden müssen, wie das Bittermandelölgrün, das Patentblau und andere. Als Oxydationsmittel benützt man hiezu meist Bleisuperoxyd oder auch Braunstein bei Gegenwart von Schwefelsäure. Dieser Prozess verlangt eine sehr sorgfältige Ueberwachung, da bei zu lang andauernder Oxydation der bereits gebildete Farbstoff wieder zerstört wird unter Spaltung des Moleküls und Bildung von Chinon und anderen Körpern.

Es lag nun sehr nahe, die Oxydation der Leukobasen auf elektrolytischem Wege auszuführen und in der Tat hat man derartige Versuche schon vielfach angestellt, aber mit vollständigem Misserfolg. Die Versuche wurden alle in saurer, meist schwefelsaurer Lösung ausgeführt, man erhielt aber nur sehr geringe Ausbeuten und eine weitergehende Oxydation liess sich hier noch schwieriger vermeiden wie bei der Gewinnung dieser Farbstoffe auf rein chemischem Wege, sodass diese Versuche für die Technik keinerlei Bedeutung gewannen.

Von dem Gedanken ausgehend, dass die Oxydation in alkalischer Lösung unter einfacheren Versuchsbedingungen ausgeführt werden könnte, hat mich Herr Privatdozent

Dr. H. Hofer beauftragt, die Oxydation der Leukobasen der Triphenylmethanreihe in alkalischer Lösung auf elektrolytischem Wege zu versuchen. Auf rein chemischem Wege ist die Oxydation in alkalischer Lösung nicht durchführbar, da die Leukobasen in Wasser nicht löslich sind und Alkohol, welcher als Lösungsmittel dienen müsste, von den meisten Oxydationsmitteln sofort oxydiert werden würde. Elektrolytische Oxydationsversuche in alkalisch-alkoholischer Lösung sind bisher nur in wenigen Fällen vorgenommen worden. Diesbezügliche Versuche wurden im hiesigen Laboratorium an einer grösseren Anzahl von Aminen und Diaminen durch S. Klein und Christeller in den Jahren 1896—1898 ausgeführt.

Bei derartigen Versuchen kann in den meisten Fällen die Benützung von Diaphragmen vermieden werden; denn die Reduktionswirkung an der Kathode ist bei der elektrolytischen Oxydation von Leukobasen in alkalischer Lösung nur sehr gering, wie besondere Versuche bewiesen, bei denen als Kathode Kupferoxyd verwendet wurde. Es ist dieser Umstand wichtig für die Versuche selbst, da bei Anwendung sehr verdünnter alkalischer Lösungen sonst Elektrosmose stattfindet, durch welche in kurzer Zeit der Elektrolyt aus dem Anodenraum in den Kathodenraum übergetrieben wird. Ausserdem wird verhindert, dass das Diaphragmenmaterial den Elektrolyten dadurch verunreinigt, dass Aluminium und Kieselsäure in Lösung übergehen und den elektrolytischen Prozess beeinträchtigen. Da in alkalisch-alkoholischer Lösung nur Eisen oder Nickel als Anodenmaterial in betracht kommen kann, weil an Platinelektroden der Alkohol oxydiert werden würde, so musste die Kalilauge frei sein von Säureionen, um Lösung, beziehungsweise Oxydation von Eisen oder Nickel zu verhindern. Auch die Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft würde in dieser Hinsicht sich als schädlich erweisen; es ist aber das entstehende Kaliumkarbonat in Alkohol unlöslich, sodass es sich sofort abscheiden muss.

Ausser in alkalischer Lösung führte ich jedoch auch Versuche in schwefelsaurer und in essigsaurer Lösung durch, um die hier auftretenden Erscheinungen kennen zu lernen und Schlüsse daraus zu ziehen.

Zur Untersuchung verwendete ich die Leukobasen des Malachitgrüns, Parafuchsins und Krystallvioletts, welche unter verschiedenen Bedingungen Variation der Menge zugesetzten Alkali, der Stromdichte, Strommenge u. s. w. auf Farbstoffbildung geprüft wurden.

An dieser Stelle soll nur eine kurze Uebersicht über die gewonnenen Resultate gegeben werden, die Besprechung der Einzelheiten wird im experimentellen Teil der Arbeit erfolgen.

Es ist zunächst hervorzuheben, dass die Oxydation in alkalischer Lösung bei allen drei der Untersuchung unterworfenen Leukobasen gelang.

Bei Malachitgrün zeigte sich eine gewisse Gesetzmässigkeit zwischen Stromausbeute, Stromdichte und Kalimenge. Es ergab sich, dass die Stromausbeute direkt proportional der Stromdichte und umgekehrt proportional dem Gehalt an Kaliumhydroxyd ist. Die Oxydation verläuft hier verhältnismässig sehr gut; unter geeigneten Bedingungen gelang es, fast sämtliche Leukobase zu oxydieren, wenn auch die Ausbeuten selbst nicht ganz gute waren. Die Stromausbeute ging nicht über 31 % hinaus, es gelang aber, bis zu 90 % der vorhandenen Leukobase in Farbstoff überzuführen.

Bei Methylviolett verlief die Oxydation in ganz ähnlicher Weise wie beim Malachitgrün.

Ganz wesentlich verschieden von diesen Leukobasen verhielt sich aber das Leukopararosanilin. Als erste auffällige Erscheinung zeigte sich eine ausserordentlich starke Oxydation der Eisenelektrode, wodurch grosse Mengen von Eisenhydroxyd entstanden. Dementsprechend war die Bildung von Farbstoff nur eine minimale. Bei der Verwendung von Platinelektroden dagegen wurde vornehmlich der Alkohol

oxydiert und es bildete sich dabei ein violetter Körper, der sich bei näherer Untersuchung als Schiff'sche Base charakterisieren liess, also durch Reaktion von Amidogruppen des Leukopararosanilins mit bei der Oxydation von Alkohol sich bildendem Aldehyd entstanden ist. Dieses besondere Verhalten des Leukopararosanilins ist darin begründet, dass dasselbe freie Amidogruppen enthält; es musste also beispielsweise durch Acetylieren derselben ihr Einfluss bei der Oxydation sich aufheben lassen und die Oxydation selbst in ähnlicher Weise wie bei Leukomalachitgrün und Leukokrystallviolett verlaufen. In der Tat konnten bei der Oxydation des Triacetylleukopararosanilins ganz gute Ausbeuten an Farbstoff erhalten werden.

Die Oxydationsversuche in saurer Lösung, die bei allen drei Leukobasen in schwach schwefelsaurer und in essigsaurer Lösung ausgeführt wurden, ergaben in allen Fällen unbefriedigende Resultate. Die Ausbeuten waren gering, zudem machte die quantitative Bestimmung des gebildeten Farbstoffs Schwierigkeiten, da der auf elektrolytischem Wege in saurer Lösung erhaltene Farbstoff sich stark verunreinigt zeigte, sodass die kolorimetrische Messung hier versagte.

Experimenteller Teil.

Zu den Versuchen in alkalischer Lösung diente bei den drei Leukobasen der gleiche Elektrolysenapparat.

Die Elektrolysenzelle bestand aus einem parallelepipedischem Glasgefäss von 15 cm Höhe, 9 cm Breite und 4,5 cm lichter Weite, das durch einen mit 2 Oeffnungen versehenen Holzdeckel verschlossen wurde. An demselben waren in einer Entfernung von 3,2 cm voneinander 2 Elektroden aus Eisenblech befestigt. Sie tauchten ca. 12 cm in die Lösung ein, sodass die für die Elektrolyse in Betracht kommende einseitige Oberfläche 84 qcm betrug. Von den beiden Oeffnungen diente die eine zur Einfüllung und Entnahme von Lösung, die andere war für die Einführung eines Rührers bestimmt, bestehend aus einem schmalen Eisenflügel, der in rasche Umdrehung versetzt wurde.

Zur Elektrolyse wurde stets, wenn nicht anderes bemerkt, eine 0,5 prozentige Lösung von Leukomalachitgrün und zwar 400 ccm bei jedem Versuch verwendet. Dieser Lösung wurden variable Mengen von alkoholischer Kaliumhydroxydlösung, welche pro ccm 0,1 gr KOH enthielt, zugesetzt, sodass also für jeden Versuch auch die Konzentration des wirksamen Hydroxyls in einfacher Weise abgeändert werden konnte.

Da die Temperatur des Elektrolyten, die während der Elektrolyse ca. 20° betragen sollte, bei Anwendung stärkerer Ströme sich bedeutend erhöhte, wurde in diesen Fällen die Elektrolysenzelle von aussen mit fliessendem Wasser gekühlt.

Die Messung der Stromstärke geschah mittels eines Edelmann'schen Galvanometers, bei dem ein Teilstrich 0,04 Amp. entsprach; die Spannungsmessung wurde mit einem Siemens'schen Torsionsgalvanometer ausgeführt. Bei allen Versuchen war ausserdem in den Stromkreis ein Kupfervoltameter mit Oettel'scher Füllung eingeschaltet, um die Strommenge mit Sicherheit messen zu können.

Die Menge des gebildeten Farbstoffs wurde durch kolorimetrische Messung durch Vergleichung mit einer Farbstofflösung von bestimmten Gehalt ermittelt. Zu diesen Messungen wurde ein Lintner'sches Kolorimeter benützt. Wenngleich auch diese Methode keinen Anspruch auf absolute quantitative Genauigkeit erheben kann, so ist sie im vorliegenden Falle doch wegen ihrer grossen Einfachheit und Bequemlichkeit sehr gut verwendbar, zumal es sich hier ja vor allem um Vergleiche handelt.

Als bei späteren Versuchen beim Malachitgrün eine kolorimetrische Messung wegen der Verschiedenfarbigkeit der zu untersuchenden und der Normallösung nicht mehr möglich war, ging ich zur Bestimmung mittels Ausfärbens über. Die genaueren Angaben über die einzelnen Methoden sind bei den betreffenden Versuchen gemacht.

Malachitgrünleukobase.

Als Ausgangsmaterial diente ausser einem von mir in grosser Menge dargestellten Präparat ein Tetramethyldiamidotriphenylmethan der Höchster Farbwerke vormals Meister Lucius und Brüning. Da diese Präparate nicht rein genug waren, so wurden sie öfters aus 96 prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Schliesslich erhielt ich die Leukobase in Form von weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 102°, wie ihn auch Fischer angibt. Diese Leukobase war sehr rein und oxydierte sich auch bei langem Stehen nicht.

I.

Oxydation in alkalischer Lösung.

Für die kolorimetrische Bestimmung des bei den einzelnen Versuchen entstandenen Farbstoffs stellte ich mir eine $^1/_{50000}$ Normalmalachitgrünlösung her. Zu diesem Zweck wurden 0,028046 gr des Chlorzinkdoppelsalzes von der Formel $(C_{23}H_{24}N_2HCl)_3 \cdot 2\,ZnCl_2 + 2\,H_2O$ entsprechend 0,0198 gr Leukobase in 1 l 96 prozentigem Alkohol gelöst und dieser Lösung 10 ccm konzentrierter alkoholischer Zinkchloridlösung zugesetzt. Letzterer Zusatz war deshalb nötig, weil die ohne Zinkchlorid angesetzten Vergleichsfarbstofflösungen nach kurzer Zeit in der Farbentiefe merklich zurückgingen, auf Zusatz von Zinkchlorid aber wieder ihre ursprüngliche Färbekraft erhielten.

Um die Menge des gebildeten Farbstoffs zu bestimmen, entnahm ich der Elektrolytflüssigkeit 1 ccm und versetzte ihn mit der der vorhandenen Menge Leukobase entsprechenden Menge $^1/_{10}$ normal alkoholischer Salzsäure, sowie mit etwas alkoholischer verdünnter Zinkchloridlösung und brachte sie mit der Vergleichslösung in den Lintner'schen Apparat. War die zu prüfende Lösung, wie gewöhnlich, sehr viel intensiv grüner gefärbt wie die Normallösung, so wurde sie solange mit Alkohol verdünnt, bis beide Proben gleichgefärbt erschienen. Daraus liess sich nun berechnen, wie

viel Leukobase zur Oxydation gelangte und weiterhin wie viel Prozent der Strommenge zu diesem Vorgang verwendet wurden, wenn man weiss, dass auf 1 gr Kupfer, welches der gleiche Strom kathodisch abscheidet, 5,2 gr Leukobase zu Malachitgrün oxydiert werden können.

Beispiel einer Berechnung

Es sei die Stromstärke 0,025 Amp., die im Voltameter abgeschiedene Cu-Menge betrage 0,0698 gr. Im Kolorimeter war ein Zusatz von 3,2 ccm Alkohol nötig, um Farbengleichheit zu erhalten.

Da ein Strom, der 1 gr Cu abzuscheiden vermag, theoretisch 5,2 gr Leukobase zu Farbstoff oxydiert, so beträgt die bei diesem Versuch theoretisch oxydierte Leukobase $5{,}2 \cdot 0{,}0698 = 0{,}363$ gr.

Von der Leukobaselösung (5 gr gelöst in 1 l C_2H_5OH) wurden 400 ccm der Elektrolyse unterworfen und 1 ccm des Elektrolysenprodukts verdünnt auf 4,2 ccm, bis Gleichfärbung mit der Normallösung eintrat; es gilt also:

$$4{,}2 : x = 50000 : 400$$
$$x = 0{,}0336.$$

Theoretisch hätten in diesem Falle 0,363 gr Leukobase oxydiert werden sollen, die wirkliche Menge der oxydierten Leukobase betrug aber nur 0,0336 gr. Die Stromausbeute in Prozent beträgt daher:

$$0{,}363 : 0{,}0336 = 100 : x$$
$$x = 9{,}26\,\%.$$

Erste Versuchsreihe

0,025 Amp. = 0,00015 Amp. Stromdichte.

Jeden dieser Versuche liess ich 4 Stunden gehen; nach jeder 2. Stunde wurde die im Elektrolyten vorhandene Menge Farbstoff bestimmt und daraus berechnet, wie viel % des durchgeleiteten Stromes zur Oxydation von Leukobase in jedem Intervall verwendet wurde.

In der folgenden Tabelle sind die ausgeführten Versuche niedergelegt, und zwar gibt die 1. Rubrik die Kali-

menge an, welche 400 ccm der Lösung der Leukobase zugesetzt waren, die 2. Rubrik die Stromstärke, die 3. Rubrik die Spannung, welche in der 1. und 2. Hälfte des Versuchs vorhanden war, die 4. Rubrik die in den beiden Hälften abgeschiedenen CuMengen, die 5. Rubrik die ccm Alkohol, die im Kolorimeter zugesetzt werden müssen, um Gleichfärbung mit der Normallösung zu erhalten und die 6. Rubrik endlich die Stromausbeute.

Kalimenge in ccm	Stromstärke	Spannung	Abgeschiedene Cu-Menge	Verdünnung in ccm	Stromausbeute in %	Durchschn. Stromausbeute in %
0,5	0,025	21	0,0588	0	Spuren	4,63
		30	0,0698	3,2	9,26	
1	0,025	18	0,0814	3,2	7,93	7,03
		20	0,0830	2,3	6,12	
1,5	0,025	8	0,1099	2	4,19	5,77
		8	0,0838	3	7,34	

Ich führte auch einen Versuch mit 2 ccm KOH aus; als ich aber nach 2 Stunden die gebildete Menge des Farbstoffs bestimmen wollte, zeigte es sich, dass auch nicht die Spur einer Grünfärbung eintrat, es hatte also bei diesem Kalizusatz keine Oxydation mehr stattgefunden.

Es ergab sich also aus diesen Versuchen, dass bei 1 ccm KOH-Zusatz die gröste Menge Leukobase in Farbstoff übergeführt war; bei weiterem Zusatz von KOH nahm die Ausbeute wieder ab und bei 2 ccm Kaliumhydroxyd konnte überhaupt eine Oxydation der Leukobase nicht erzielt werden. Die Spannung nahm während der Elektrolyse immer zu, beim 1. Versuch war sogar eine ganz erhebliche Steigerung zu konstatieren. Es hat dies wohl darin seinen Grund, dass während der Elektrolyse das Kaliumhydroxyd allmählich in Karbonat umgewandelt wird, durch dessen Ausscheidung der Widerstand im Elektrolyten zunimmt.

Zweite Versuchsreihe

0,05 Amp. = 0,0003 Amp. Stromdichte.

Bei Anwendung dieser Stromdichte konnte ich der Hauptsache nach dieselben Verhältnisse beobachten wie bei der 1. Versuchsreihe; die Versuchsdauer war hier die gleiche wie bei den Versuchen mit 0,025 Amp.; die Bestimmung der in Farbstoff übergeführten Leukobase geschah auch hier jeweils nach 2 Stunden. Im Gegensatz zu den Versuchen mit 0,025 Amp. trat hier auch bei einer Kalimenge von 2 ccm noch eine Oxydation der Leuhobase ein.

Die Versuchsbedingungen und Resultate dieser Versuchsreihe sind in folgender Tabelle enthalten:

Kalimenge in ccm	Stromstärke	Spannung	Abgeschiedene Cu-Menge	Verdünnung in ccm	Stromausbeute in %	Durchschn. Stromausbeute in %
0,5	0,05	41,9 51,0	0,1385 0,1519	20,0 7,0	23,32 8,10	15,71
1,0	0,05	18,0 18,5	0,1453 0,1573	31,5 4,5	34,41 5,38	19,89
1,5	0,05	12,5 16,1	0,1671 0,1766	24,5 5,1	23,48 5,31	14,40
2,0	0,05	9,3 10,4	0,1454 0,1463	0 9,0	Spuren 10,51	5,26

Bemerkenswert ist hier, dass während der ganzen vierstündigen Dauer der Versuche die Spannung immer ziemlich konstant bleibt; nur bei dem Versuch mit 0,5 ccm KOH-Zusatz war eine Steigerung der Spannung zu Anfang der Elektrolyse zu beobachten, nachdem sie aber 51 Volt erreicht hatte, blieb sie auch hier während des 2. Teiles der Elektrolyse konstant.

Auch bei dieser Reihe liegt das Maximum für die Menge der oxydierten Leukobase bei 1 ccm KOH-Zusatz.

Bei 0,5 und 1,5 ccm KOH-Zusatz erhielt ich fast die gleichen Werte. Ein Versuch mit einer Kalimenge von 2,5 ccm ergab keine Oxydation von Leukobase.

Dritte Versuchsreihe

0,1 Amp. = 0,0006 Amp. Stromdichte.

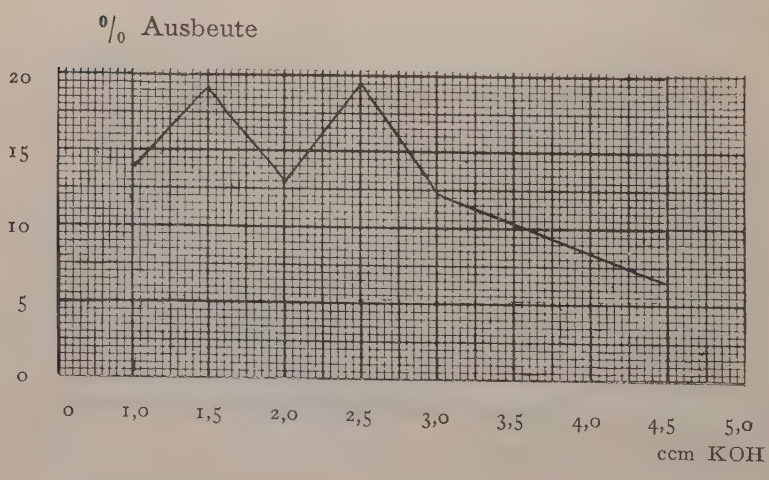
Da in 1 Amp. Stunde 6,139 gr Leukobase oxydiert werden können, in der Elektrolytflüssigkeit aber nur 2 gr Leukobase gelöst sind, so beendete ich bei dieser Reihe die Versuche nach dreistündiger Elektrolyse und untersuchte nach Verlauf von je einer Stunde das Elektrolysenprodukt. Die in den beiden vorher besprochenen Reihen aufgeführten Versuche mit einem Kalizusatz von 0,5 ccm KOH konnten hier nicht durchgeführt werden, da der Widerstand im Elektrolyten so gross war, dass die zur Verfügung stehende Spannung von 60 Volt nicht ausreichte.

In der umstehenden Tabelle sind nur diejenigen Versuche aufgeführt, bei denen eine Oxydation der Leukobase eingetreten war; ich elektrolysierte auch bei einem Kalizusatz von 6 ccm alkoholischer Kalilauge, doch ergab sich bei Untersuchung des Elektrolysenprodukts, dass selbst nach dreistündiger Elektrolyse kein Farbstoff gebildet worden war.

Betrachten wir nun die in den ersten Zeitintervallen enthaltenen Stromausbeuten, so zeigt es sich, dass dieselben bei einem Kalizusatz von 1,5 ccm ein Maximum erreichen, um dann kontinuierlich abzufallen. Die durchschnittlichen Stromausbeuten dagegen ergeben ein anderes Bild, indem 2 Maxima bei 1,5 und 2,5 ccm Kalizusatz vorhanden sind.

Die grossen Schwankungen am Anfang der Reihe haben wohl darin ihren Grund, dass sich die Zusammensetzung des Elektrolyten durch Kohlensäureaufnahme rasch ändert, wodurch bei niedriger KOH-Konzentration eine rasche Verminderung des wirksamen Kaliumhydroxyds eintritt.

Kalimenge	Stromstärke	Spannung	Abgeschiedene Cu-Menge	Verdünnung in ccm	Stromausbeute in %	Durchschn. Stromausbeute in %
1,0	0,1	44,0	0,1227	15,0	20,06	13,88
		61,0	0,1157	7,0	10,64	
		61,0	0,1166	7,3	10,95	
1,5	0,1	24,4	0,1500	29,0	30,79	19,01
		25,0	0,1301	11,0	14,20	
		28,2	0,1279	9,0	12,03	
2,0	0,1	28,5	0,1561	21,0	21,69	13,23
		29,0	0,1348	8,6	10,84	
		31,0	0,1271	4,9	7,15	
2,5	0,1	16,3	0,1362	16,5	19,77	19,30
		17,0	0,1351	25,5	30,19	
		18,1	0,1453	6,5	7,94	
3,0	0,1	13,9	0,1420	9,0	10,83	12,25
		14,3	0,1375	11,0	13,43	
		15,0	0,2121	16,2	12,48	
4,5	0,1	10,3	0,1249	5,2	7,63	6,43
		10,3	0,1181	6,4	9,65	
		10,3	0,1060	0,4	2,03	



Diese Reihe bietet eine weitere interessante Erscheinung. Bei den beiden vorigen Reihen war die Stromausbeute in den zweiten Intervallen der Elektrolyse immer kleiner wie im ersten Teil; diese Erscheinung können wir bis zu einem Kalizusatz von 2,5 ccm auch hier beobachten, auch hier nimmt die Stromausbeute mit längerer Versuchsdauer ab und es ist dies wohl auf die Verringerung der Konzentration der Leukobase zurückzuführen. Anders verhält es sich aber bei einem Kalizusatz von 2,5 ccm und darüber; bei diesen grösseren Kalimengen ist ein Zunehmen der Ausbeute im 2. Teil der Elektrolyse zu beobachten; diese Erscheinung finden wir mit wenig Ausnahmen auch bei den noch folgenden Reihen.

Vierte Versuchsreihe

0,2 Amp. = 0,0012 Amp. Stromdichte.

Aus den gleichen Erwägungen wie bei der 3. Versuchsreihe konnte hier die Dauer für jeden einzelnen Versuch auf nur eine Stunde festgesetzt werden; die oxydierte Leukobase wurde hier immer nach der ersten halben Stunde und dann wieder am Schluss der Elektrolyse kolorimetrisch bestimmt.

Da bei Anwendung von 0,5 und 1,0 ccm Kaliumhydroxyd mit der zur Verfügung stehenden Spannung von 60 Volt die Stromstärke von 0,2 Amp. nicht erreicht werden konnte, so musste ich die Ausführung dieser Versuche unterlassen.

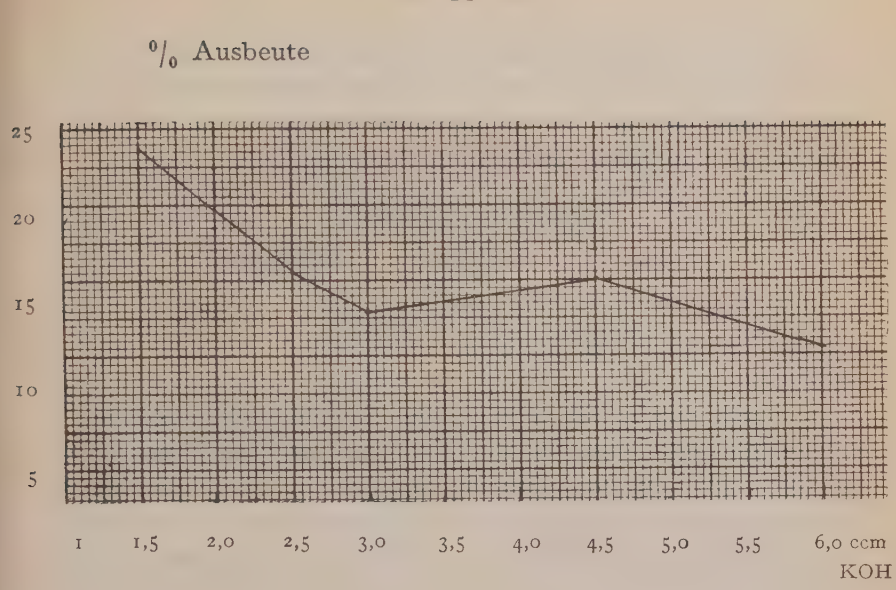
Eine Oxydation der Leukobase trat bei einem Kalizusatze von 1,5—6 ccm KOH ein, die Ergebnisse der in dieser Reihe ausgeführten Versuche sind in umstehender Tabelle zusammengefasst:

Kalimenge in ccm	Stromstärke	Spannung	Abgeschiedene Cu-Menge	Verdünnung in ccm	Stromausbeute in %	Durchschn. Stromausbeute in %
1,5	0,2	41,0	0,1373	36,5	42,02	23,50
		41,0	0,1388	3,5	4,99	
2,0	0,2	30,5	0,1302	31,8	38,76	19,38
		30,5	0,1157	—	—	
2,5	0,2	36,0	0,1140	10,2	15,11	15,18
		35,0	0,1230	11,2	15,26	
3,0	0,2	23,0	0,1459	23,5	25,83	12,92
		23,0	0,1285	—	—	
4,5	0,2	16,0	0,1456	14,2	16,06	14,98
		18,5	0,1526	12,8	13,91	
6,0	0,2	16,8	0,1560	5,0	5,92	10,22
		17,2	0,1273	11,0	14,51	

In dieser Reihe fällt vor allem auf, dass die Stromausbeute bei 1,5 ccm KOH in der ersten Versuchshälfte den Betrag von 42,02 % errreicht; es ist dies die höchste Stromausbeute, die gewonnen wurde; merkwürdig bleibt nur der jähe Abfall der Ausbeute in der zweiten Hälfte des Versuchs, der sich vielleicht allein dadurch erklären lässt, dass die Konzentration der Leukobase schon bedeutend gesunken ist.

Für die durchschnittliche Stromausbeute ergibt sich, dass diese mit dem Steigen des Kaliumhydroxydzusatzes fortgesetzt sinkt mit Ausnahme einer kleinen, wohl zufälligen Steigerung bei 4,5 ccm KOH.

Die Spannung war während der einzelnen Versuche während der ganzen Dauer sehr konstant; der Grund hiefür ist wohl vor allem darin zu suchen, dass bei den grösseren Kalimengen, die in dieser Versuchsreihe zur Anwendung kamen, eine Vergrösserung des Widerstands im Elektrolyten durch Bildung von K_2CO_3 sich weniger bemerkbar machte.



Fünfte Versuchsreihe

0,4 Amp. = 0,0024 Amp. Stromdichte.

Entsprechend der höheren Stromdichte liess sich auch bei grösseren Mengen Kaliumhydroxyds hier eine nicht unbeträchtliche Stromausbeute bei der Oxydation der Leukobase erzielen.

Kalimenge in ccm	Stromstärke	Spannung	Abgeschiedene Cu-Menge	Verdünnung in ccm	Stromausbeute in %	Durchschn. Stromausbeute in %
3,0	0,4	47,5 38,5	0,1556 0,1460	17,0 20,5	17,80 22,66	20,23
4,5	0,4	36,0 36,0	0,1302 0,1366	27,0 —	33,09 —	16,54
6,0	0,4	30,0 40,0	0,1372 0,1368	14,6 20,4	17,50 24,05	20,78

Das Maximum der Stromausbeute dieser Versuchsreihe liegt bei einem Zusatz von 6,0 ccm KOH.

Die Versuche von 0,5 ccm KOH-Zusatz bis inklusive 2,5 ccm konnten nicht ausgeführt werden, da die Spannung hierzu nicht ausreichte; bei einem Kalizusatze von 12 ccm trat keine Oxydation der Leukobase mehr ein.

Sechste Versuchsreihe

0,8 Amp. = 0,0048 Amp. Stromdichte.

Bei dieser hohen Stromstärke gelang es selbst bei einem Kalizusatz von 4,5 ccm nicht, einen Versuch auszuführen.

Mit 6 ccm KOH betrug die Stromausbeute in der 1. Viertelstunde noch 22,30 %, bei einem Kalizusatz von 12 ccm Kaliumhydroxyd fand dagegen nur mehr geringe Oyydation statt und in der 2. Viertelstunde hatte die Menge des gebildeten Farbstoffs nicht nur nicht zugenommen, sondern sogar etwas abgenommen, weshalb man wohl annehmen muss, dass Reduktion von bereits gebildeter Farbbase eingetreten ist.

Kalimenge in ccm	Stromstärke	Spannung	Abgeschiedene Cu-Menge	Verdünnung in ccm	Stromausbeute in %	Durchschn. Stromausbeute in %
6,0	0,8	61,0	0,1759	24,5	22,30	20,95
		61,0	0,1648	20,0	19,60	
12,0	0,8	33,2	0,2818	23,5	13,38	6,69
		34,2	0,2429	—	—	

Ich führte nun noch Versuche mit weiter gesteigerter Stromdichte aus. Bei der Stromdichte von 0,0096 Amp., entsprechend 1,6 Amp. Stromstärke wurde die Leukobase erst bei einem Kalizusatz von 24 ccm KOH zum Elektrolyten oxydiert; die Versuchsdauer war 16 Minuten; nach 8 Minuten wurde die gebildete Farbstoffmenge festgestellt. Im 1. Teil der Elektrolyse waren 9,18 % der vorhandenen Leukobase oxydiert worden, im 2. Teil der Elektrolyse betrug die Ausbeute 12,11 %; die während dieser Elektrolysen

vorhandenen Spannungen waren 22 Volt und 34 Volt. Ein Versuch mit 48 ccm KOH-Zusatz ergab bei obiger Stromdichte keine Ausbeute mehr.

Versuche mit 3,2 bezw. 6,4 Amp. gelangen erst bei einem Zusatz von 48 ccm KOH, bei beiden Versuchen waren aber nach der Beendigung der Elektrolyse nur Spuren von Farbstoff nachweisbar.

Versuche mit der Kupferoxydkathode.

Da bei allen diesen Versuchen ohne Diaphragma gearbeitet worden war, so lag die Möglichkeit vor, dass der durch die Elektrolyse an der Kathode entstehende Wasserstoff reduzierend auf schon gebildeten Farbstoff einwirken und so die Ausbeute verringern könnte; es wurden deshalb einige Versuche ausgeführt, bei denen durch Anwendung einer Kupferoxydkathode die Wasserstoffentwicklung verhindert wurde.

Die Kathode bestand aus einem aus feinen Kupferdrahtnetz hergestellten Säckchen, das mit Kupferoxyd (CuO) gefüllt war und dieselben Dimensionen aufwies wie die bisher verwendeten Eisenelektroden.

Ich führte zunächst einen Versuch aus, der mit Anwendung von Eisenelektroden die besten Resultate hinsichtlich der Menge der oxydierten Leukobase ergeben hatte. Die Stromdichte betrug hier 0,0006 Amp., die Stromstärke also 0,1 Amp., der Kalizusatz 1,5 ccm; die Ergebnisse dieses Versuches sind in der folgenden Tabelle niedergelegt:

Kalimenge in ccm	Stromstärke	Spannung	Abgeschiedene Cu-Menge	Verdünnung in ccm	Stromausbeute in %	Durchschn. Stromausbeute in %
1,5	0,1	23,5	0,1632	34,8	33,75	19,11
		23,5	0,1700	12,8	12,48	
		23,8	0,1554	10,2	11,09	

Des Vergleichs wegen sind nachfolgend die Stromausbeuten und Spannungen bei Verwendung von Eisenelektroden angegeben:

Spannung	Stromausbeute
24,4	30,79
25,0	14,20
28,2	12,03

Es zeigt sich also, dass die Anwendung einer Kupferoxydkathode einen wesentlichen Einfluss auf die Stromausbeute nicht ausübt, so dass die Reduktion von bereits gebildetem Farbstoff durch elektrolytischen Wasserstoff einen nennenswerten Umfang nicht erreicht.

Ein weiterer Beweis dafür, dass die Reduktion in alkalischer Lösung nicht bedeutend sein kann, wird durch die folgenden Versuche beigebracht. Zu diesen Versuchen wählte ich solche aus, die bei Anwendung von Eisenelektroden keine Ausbeuten an Farbstoff ergeben hatten; trotz der Anwendung einer Kupferoxydkathode konnte aber Farbstoffbildung nicht oder nur in Spuren konstatiert werden.

Stromdichte	Kalizusatz	Ausbeute
0,00015 Amp.	2 ccm	keine
0,0003 »	2,5 »	Spuren
0,0006 »	6 »	keine

Um die bei der Oxydation von Leukomalachitgrün obwaltenden merkwürdigen Verhältnisse klarer hervortreten zu lassen, sind die Ergebnisse sämtlicher Versuche in beifolgender Tabelle (S. 25) vereinigt. Für den Vergleich eignen sich natürlich nur die Zahlen, welche jeweils am Anfang der einzelnen Versuche erhalten wurden, da hier die Versuchsbedingungen genau definiert sind. In der

		0,5 ccm KOH	1,0 ccm KOH	1,5 ccm KOH	2,0 ccm KOH	2,5 ccm KOH	3,0 ccm KOH	4,5 ccm KOH	6,0 ccm KOH	12,0 ccm KOH	24,0 ccm KOH	48,0 ccm KOH
0,025 Amp.	Spannung in Volt	21,0	18,0	8,0								
	Stromausbeute in %	Spuren	7,93	4,19								
0,05 Amp.	Spannung in Volt	41,9	18,0	12,5	9,3							
	Stromausbeute in %	23,32	34,41	23,48	Spuren							
0,1 Amp.	Spannung in Volt		44,0	24,4	28,5	16,3	13,9	10,3	7,8	6,2	4,0	3,0
	Stromausbeute in %		20,06	30,79	21,69	19,77	10,83	7,63	0	0	0	0
0,2 Amp.	Spannung in Volt			41,0	30,5	36,0	23,0	16,0	16,8	11,9	7,9	5,5
	Stromausbeute in %			42,02	38,76	15,11	25,83	16,06	6,05	0	0	0
0,4 Amp.	Spannung in Volt						47,5	36,0	30,0	17,8	12,0	7,8
	Stromausbeute in %						17,80	33,09	17,50	0	0	0
0,8 Amp.	Spannung in Volt								61,0	33,2	22,0	13,1
	Stromausbeute in %								22,30	13,38	0	0
1,6 Amp.	Spannung in Volt										22,0	20,8
	Stromausbeute in %										9,18	0
3,2 Amp.	Spannung in Volt											28,5
	Stromausbeute in %											Spuren
6,4 Amp.	Spannung in Volt											45,8
	Stromausbeute in %											Spuren

Tabelle sind daher unter den Rubriken Kalizusatz - Stromstärke die Spannungen und Stromausbeuten des 1. Teils aller Versuche angegeben.

Die elektrolytische Oxydation der Leukobase des Malachitgrüns in alkalischer Lösung ist ein Prozess, für den ein Analogon in der Elektrochemie nicht existiert. Bei allen bisher bekannten elektrolytischen Oxydationsprozessen sind die Spannungen, bei welchen eine günstige Stromausbeute besteht, verhältnismässig gering und bewegen sich nicht weit über 6 Volt. Die vorliegenden Versuche zeigen aber, dass bei solchen Spannungen eine Oxydation überhaupt nicht erzielt werden kann; am günstigsten verläuft der Oxydationsvorgang bei einer Spannung von 17 Volt, wo bei einer Stromstärke von 0,1 Amp. und einem Kalizusatz von 2,5 ccm KOH eine Ausbeute von 19,30 % erzielt wird. Es ist nicht leicht, sich dieses merkwürdige Verhalten des Leukomalachitgrüns zu erklären, man kann aber behaupten, dass wir es hier nicht mit einem gewöhnlichen Depolarisationsprozess zu tun haben, bei welchem der zu oxydierende Körper den ihm dargebotenen elektrolytischen Sauerstoff schon unter dem Entladungspotential des freien Sauerstoffs aufnimmt. Es scheint sogar, als ob eine Jonenreaktion vorläge, bei welcher das an der Anode entladene Hydroxylion sich direkt mit einem als Anion gedachten Komplex, dem

$$-C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases}$$

an der Anode vereinigte und daher die Menge der in der Lösung vorhandenen und von der Anode vielleicht abscheidbaren OH-Jonen nur eine geringe sein darf, damit ein für die Stromausbeute günstiges Abscheidungsverhältnis beider Jonen eintritt.

Bei kleiner Stromdichte darf die Kalimenge nur 1,0 bis 1,5 ccm KOH betragen, da sonst die Spannung nicht genügend hoch ansteigen könnte, um die Abscheidung des

Jons der Leukobase in grösserem Masstabe zu bewirken. Mit der Erhöhung der Stromdichte aber muss auch die Kalimenge steigen; wir können dies aus nachstehender Tabelle entnehmen, in der die Versuche, die in den einzelnen Versuchsreihen die besten Stromausbeuten lieferten, zusammengestellt sind. Die Zahlen für die Stromausbeuten stellen hier die Mittel der in den einzelnen Intervallen des Versuches gemessenen Ausbeuten dar, die Spannungszahlen geben das Mittel der während des Versuches gemessenen Spannungen an.

Kalimenge	Spannung in Volt	Stromdichte	Stromausbeute
1,0 ccm	19,0	0,00015 Amp.	7,03
1,0 »	18,0	0,0003 »	19,89
2,5 »	17,0	0,0006 »	19,30
1,5 »	41,0	0,0012 »	23,50
3,0 »	43,0	0,0024 »	20,23
6,0 »	61,0	0,0048 »	20,95

Es ergibt sich also, dass gute Ausbeuten bei einer bestimmten Stromdichte immer nur bei einem bestimmten Zusatz von Kaliumhydroxyd erzielt werden. Diese Kalimenge ist bei geringer Stromdichte sehr gering, muss aber bei wachsender Stromdichte ebenfalls gesteigert werden, um ein Maximum an Stromausbeute zu erhalten. Ist die Kalimenge bei einer bestimmten Stromdichte geringer oder grösser, so ergibt sich eine fallende Ausbeute. Bei einer Stromstärke von 0,1 Amp. liegt das Maximum an Ausbeute bei 2,5 ccm KOH; wird nur 1 ccm KOH zugesetzt, so erhalten wir nicht die Maximalausbeute von 19,30 %, sondern nur eine Ausbeute von 13,88 %.

Erwähnenswert ist noch die merkwürdige Erscheinung, dass die Stromausbeuten in den späteren Intervallen entweder kleiner oder grösser sind, je nachdem die Oxydation in diesem Intervall energisch oder nur in geringem Masse eingesetzt hat.

II.

Oxydation in schwach saurer Lösung.

Die Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans gelingt in alkalischen Lösungen verhältnismässig gut und hatte den grossen Vorteil einer besonders einfachen Versuchsanordnung. Dagegen mussten die Verhältnisse bei der Oxydation in saurer Lösung grössere Schwierigkeiten darbieten, hatten doch schon früher von verschiedenen Seiten ausgeführte Versuche nur schlechte Resultate ergeben. Um aber einen Vergleich mit den bei der Elektrolyse in alkalischer Lösung erhaltenen Resultaten zu ermöglichen, versuchte auch ich die Oxydation in sauren Lösungen und zwar benützte ich hiezu schwefelsaure und essigsaure Lösungen.

Oxydation in schwach schwefelsaurer Lösung.

Es war von vorneherein klar, dass bei diesen Versuchen ein Diaphragma nicht entbehrt werden konnte, da in saurer Lösung kathodisch entwickelter Wasserstoff den Farbstoff wieder reduziert hätte. Das Diaphragma, als welches eine poröse Tonzelle von 50 ccm Inhalt verwendet wurde, bildete gleichzeitig den Anodenraum; der anodische Elektrolyt wurde durch Lösen der Leukobase in einem möglichst geringem Ueberschuss von Schwefelsäure hergestellt, da durch Zuwandern von Schwefelsäure infolge der Stromwirkung schon allein eine allmähliche Vermehrung der Schwefelsäure eintreten musste. Gewöhnlich löste ich zu den Elektrolysen 5 gr Leukobase in 400 ccm $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4. Anode und Kathode bestanden bei diesen Versuchen aus Platin; erstere war an einer Rührvorrichtung befestigt, sodass sie als Rührer dienen konnte und hatte eine Oberfläche von 10 qcm. Zur genauen Messung der Strommenge war wie bei den Versuchen in alkalischer Lösung in den Stromkreis ein Kupfervoltameter eingeschaltet.

Um die hier obwaltenden Verhältnisse kennen zu lernen, stellte ich zunächst einen Versuch an mit einer Stromstärke von 0,1 Amp., die Spannung betrug hiebei

3,2 Volt; sofort nach Einschalten des Stromes färbte sich die anodische Flüssigkeit grün und nach Verlauf einer Stunde hatte sie eine intensiv blaugrüne Färbung angenommen. Ich versuchte nun die Menge des gebildeten Farbstoffs auf kolorimetrischem Wege zu bestimmen, bei Benützung der bisher verwendeten Normallösung erhielt ich aber Werte von über 100 % für die Stromausbeute. Zuerst glaubte ich, dass dies davon herrühre, dass der anodische Elektrolyt während der Elektrolyse noch Sauerstoff aus der Luft aufgenommen hätte und stellte daher einen 2. Versuch an, bei dem der Anodenraum durch Verschliessen mit einem Kork vor Luftzutritt geschützt war. Aber auch bei diesem Versuch betrug die Stromausbeute über 100 %. Ich erkannte nun die Ursache dieses befremdenden Resultates darin, dass die Normalfarbstofflösung eine andere Färbung besass als die damit zu vergleichende, durch Elektrolyse gewonnene Lösung. Dies konnte vielleicht davon herrühren, dass die Normallösung das Chlorzinkdoppelsalz in alkoholischer Lösung, die damit zu vergleichende dagegen eine wässerige, schwefelsaure Lösung des Farbstoffs enthielt. Der Versuch, eine schwefelsaure Normalmalachitgrünlösung von gleicher Färbung wie das durch Elektrolyse gewonnene Malachitgrün herzustellen, gelang nicht, sodass ich zu einer andern Methode der quantitativen Bestimmung greifen musste. Zunächst versuchte ich die in der Technik gebräuchliche

Ausfärbemethode.

Als Normalstrang wurde ein Wollstrang von 14,35 gr Gewicht benützt, der mit einer Lösung gefärbt war, die 1 gr Malachitgrün in 1 l Wasser enthielt. Zum Ausfärben wurden 20 ccm dieser Lösung verwendet. Das Färbebad enthielt 15 gr Natriumsulfat und die 20 ccm obiger Malachitgrünlösung, verdünnt auf 750 ccm. Das Färben dauerte eine halbe Stunde und wurde unter Erwärmen ausgeführt.

Nach Herstellung dieses Normalstrangs wurde der Versuch mit 0,1 Amp. unter den gleichen Bedingungen wie

oben wiederholt und nach Verlauf einer Stunde die Bestimmung der in Farbstoff übergeführten Leukobase in folgender Weise vorgenommen: 1 ccm der Elektrolytflüssigkeit wurde auf 750 ccm verdünnt, dem Bade 15 gr Natriumsulfat zugesetzt und dann unter Erwärmen eine halbe Stunde lang ausgefärbt. Da auch gleich viel Wolle abgewogen worden war wie für den Normalstrang, so wurde also jetzt unter vollständig gleichen Bedingungen gearbeitet. Die mit elektrolytisch hergestellten Malachitgrün gefärbte Wolle hatte aber ebenso wie bei den vorhergehenden Versuchen eine blaugrüne Farbe, sodass also auch mit dieser Methode vergleichbare Resultate nicht erhalten werden konnten.

Aus den bisherigen Versuchen ging hervor, dass das durch elektrolytische Oxydation in saurer Lösung erhaltene Malachitgrün blaugrüne Farbe hatte. Es konnte dies zweierlei Ursachen haben; einerseits konnte die dem durch Elektrolyse erhaltenen Malachitgrün eigentümliche Farbe hervorgerufen sein durch die Verunreinigungen, die sich bei der Elektrolyse durch weitergehende Oxydation bildeten, andrerseits konnte aber auch die blaugrüne Farbe für das elektrolytisch gewonnene Malachitgrün charakteristisch sein. War dies letztere der Fall, so konnten vergleichbare Werte dann erhalten werden, wenn für die Herstellung des Normalstrangs ein Malachitgrün benützt wurde, das auf elektrolytischem Wege durch Oxydation in schwefelsaurer Lösung erhalten war. Meine Aufgabe ging nun also zunächst dahin, grössere Mengen von elektrolytischem Malachitgrün herzustellen, diese zu reinigen und mit dem so erhaltenen reinen Farbstoff einen Normalstrang herzustellen, mit dessen Hilfe dann die Ausbeuten gemessen werden sollten.

Da ich über die Oxydation der Leukobase in schwefelsaurer Lösung noch keine Erfahrungen hatte, so setzte ich den 1. Versuch so lange fort, bis theoretisch alle Leukobase oxydiert sein musste. Ich löste 5 gr Leukobase in 35 ccm $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure und verdünnte dann die Lösung

mit destilliertem Wasser auf 40 ccm. Die Versuchsanordnung war sonst die gleiche wie bei den früher ausgeführten Versuchen in schwefelsaurer Lösung, die Versuchsdauer war 489 Minuten, die Spannung betrug durchschnittlich 5,6 Volt. An der Anode war anfangs nichts als zunehmende Grünfärbung zu bemerken; nach einiger Zeit begann eine langsame Gasentwicklung, die nach ca. 2 Stunden lebhafter wurde. Bei der Verarbeitung des Elektrolysenprodukts zeigte es sich, dass sehr viel Harz und nur ganz wenig Farbstoff entstanden war. Es war also die Oxydation nicht bei der Bildung des Farbstoffs stehen geblieben, sondern weiter fortgeschritten.

Bei einem zweiten Versuch liess ich den Strom nur so lange wirken, als sich kein Sauerstoff an der Anode entwickelte. Der Versuch wurde schon nach 3 Stunden unterbrochen, die Harzbildung war in diesem Fall bedeutend geringer.

Ich versuchte nun noch, ob durch Neutralisation der in den Anodenraum gewanderten Schwefelsäure die Elektrolysendauer verlängert werden könnte. 4 gr Leukobase wurden der Elektrolyse unter den bereits angegebenen Bedingungen unterworfen. Als nach $2\,^1/_2$ Stunden an der Anode Gasentwicklung eintrat, wurde der Prozess unterbrochen, der anodische Elektrolyt mit Kalilauge neutralisiert und die Elektrolyse hierauf wieder fortgesetzt. Aber schon nach 15 Minuten trat wieder Gasentwicklung ein, dieselbe konnte also nicht in der mangelnden Neutralisation ihren Grund haben.

Die Isolierung des bei den oben beschriebenen Versuchen gebildeten Farbstoffs geschah folgendermassen:

Die Elektrolytflüssigkeiten wurden nach ihrer Vereinigung mit Wasser stark verdünnt, bis eine Lösung des bei der Elektrolyse ausgeschiedenen Farbstoffs eingetreten war; dabei ausgeschiedene harzige Massen wurden abfiltriert und der Farbstoff durch Zugabe von festem Kochsalz zum Filtrat ausgefällt. Um den Farbstoff von Natriumchlorid zu

trennen, extrahierte ich den abfiltrierten Niederschlag mit C_2H_5OH, worin sich das Malachitgrün mit prächtig grüner Farbe löste. Zur weiteren Reinigung stellte ich das Pikrat her, das beim Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung zur Malachitgrünlösung in Form von gelben Nadeln ausfiel. Der Versuch, das so erhaltene Pikrat durch Umkrystallisieren aus Alkohol zu reinigen, scheiterte, da noch ziemlich viel harzige Verunreinigungen vorhanden waren; dagegen fand ich im Benzol ein sehr geeignetes Mittel für diesen Zweck. Das Pikrat des Malachitgrüns ist nämlich in Benzol viel leichter löslich wie die ihm noch anhaftenden Verunreinigungen und krystallisiert erst nach Abscheidung derselben aus. Ich führte daher eine fraktionierte Krystallisation in der Weise aus, dass ich die heisse benzolische Lösung in Porzellanschalen zum Teil verdunsten liess, dann aber die Krystallisation unterbrach und die oben stehende Flüssigkeit abgoss; diese enthielt grössere Mengen reinen Pikrats wie die bereits ausgeschiedenen Krystalle und wurde für sich zum Krystallisieren gebracht. Aber auch nach diesem Verfahren gelang es erst durch 10—12maliges Umkrystallisieren das Pikrat in reinem Zustand zu erhalten in Form von schönen goldglänzenden Nadeln von nicht unbeträchtlicher Grösse. Durch diese vielen Reinigungsoperationen war die Menge des erhaltenen Pikrats auf 0,415 gr gesunken.

Um daraus Malachitgrünbase herzustellen, zersetzte ich das Pikrat mit Natronlauge, ätherte die entstandenen grünlichen Flocken aus und trieb nach dem Trocknen der ätherischen Lösung den Aether auf dem Wasserbad ab.

Die Base führte ich hierauf durch Lösen in der berechneten Menge Salzsäure in das salzsaure Salz über. Diese Lösung zeigte dieselbe grüne Farbe wie die alkoholische Lösung des auf rein chemischem Wege gewonnenen Malachitgrüns, ein Beweis dafür, dass die früher auftretende blaugrüne Farbe nur von den Verunreinigungen herrührte. Da aber diese Reinigung wegen der grossen Menge anderer Oxydationsprodukte eine äusserst umständliche und zeit-

raubende ist und überdies von sehr grossen Verlusten begleitet wird, kann natürlich nicht daran gedacht werden, daraufhin vergleichende Bestimmungen der Ausbeuten zu gründen.

Um einen ungefähren Anhaltspunkt über die Oxydationsfähigkeit der Leukobase zu erhalten, beziehungsweise die Grenze der Depolarisationsfähigkeit festzustellen, führte ich noch einige Versuche mit Platin- und Bleielektroden aus, bei welchen ich den Versuch in dem Moment unterbrach, wo Sauerstoffentwicklung eintrat. Die Ausbeute wurde dann berechnet als Verhältnis der wirklichen Versucksdauer zur theoretisch nötigen Zeit, welche Annahme allerdings nicht ganz richtig ist, da neben der Oxydation zu Farbstoff auch andere Oxydationsvorgänge sich abspielen.

a) Versuche mit Platinelektroden.

Bei den hier ausgeführten Versuchen wurden 5 gr Leukobase in 35 ccm $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4 unter Zusatz von 5 ccm Wasser gelöst; es wurde mit Diaphragmen gearbeitet und die gleiche Versuchsanordnung benützt, wie sie schon Seite 28 beschrieben ist. Die Anode diente als Rührer und hatte eine Oberfläche von 10,6 qcm.

Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst:

	Ausbeute in %	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Versuchsdauer in Minuten
1. Versuch	10,10	0,05	3,4	95
2. Versuch	6,13	0,1	3,4	30
3. Versuch	4,09	0,2	4,25	10

Die Versuche ergaben, dass bei Benützung von Platin als Anode die Oxydation der Leukobase in schwefelsaurer Lösung nur mit sehr geringer Stromausbeute vor sich geht und zwar sinkt dieselbe mit steigender Stromdichte.

b) Versuche mit Bleielektroden.

Es war zu erwarten, dass bei Anwendung einer Bleianode die Oxydation einen bessern Verlauf nimmt, da das Blei in Bleisuperoxyd übergehen kann, welches bekanntlich in der Technik zur Oxydation der Leukobase verwendet wird. Das anodisch gebildete Bleisuperoxyd wird im Moment seiner Entstehung eine entsprechende Menge Leukobase oxydieren müssen, wobei es in Bleisulfat übergeht, das von neuem in Bleisuperoxyd verwandelt wird u. s. f.

Das Resultat der im Folgenden beschriebenen Versuche beweist die Richtigkeit dieser Ueberlegung. Zu bemerken ist nur, dass die Anodenoberfläche allerdings 3 Mal grösser war als bei den Versuchen mit Platinanoden, doch sind die Stromausbeutezahlen ganz wesentlich höher als diesem Verhältnis entspricht.

Als Elektrolytflüssigkeit benützte ich bei den ersten 4 Versuchen eine Lösung, die 5 gr Leukobase in 22 ccm norm. H_2SO_4 enthielt; die so erhaltene Lösung war verdünnt auf 50 ccm. Beim 5. Versuch war nur 1 gr Leukobase verwendet worden und zwar gelöst in 7,5 ccm norm. H_2SO_4; die Verdünnung war die gleiche wie bei den anderen 4 Versuchen. Die Anode war in allen Fällen beweglich eingerichtet und hatte eine Oberfläche von 30 qcm. Nach dem Versuch zeigte die Bleianode nur einen grauen Ueberzug, ein Beweis, dass das Bleisuperoxyd zur Oxydation gedient hatte.

	Ausbeute in %	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Versuchsdauer in Minuten
1. Versuch	9,77	0,05	3,0	270
2. Versuch	40,66	0,1	3,4	120
3. Versuch	51,20	0,2	3,8	75
4. Versuch	30,69	0,3	4,2	30
5. Versuch	57,30	0,1	3,46	60

Wie aus der Tabelle ersichtlich, gelang es nach dieser Methode ganz gute Ausbeuten zu erzielen, wenn es auch nicht möglich war, die in der Technik erreichbaren Ausbeuten von 80—90 % zu erhalten. Der Grund hiefür liegt darin, dass bei der elektrochemischen Oxydation bei den angewandten niederen Stromdichten eine sehr lang andauernde Stromwirkung nötig ist, um die vollständige Oxydation der Leukobase herbeizuführen, dass aber unter diesen Verhältnissen neben der Farbstoffbildung noch andere Oxydationsprozesse sich abspielen. Bei der rein chemischen Oxydation der Leukobase vollzieht sich die Farbstoffbildung in viel kürzerer Zeit und man hat es deshalb viel mehr in der Hand, eine weitergehende Oxydation zu verhindern.

Oxydation in essigsaurer Lösung.

Da in schwefelsaurer Lösung, wie die Versuche beweisen, eine tiefergreifende Oxydation stattfindet, so versuchte ich noch als Elektrolyt eine organische Säure und zwar Essigsäure. Selbstverständlich kam hier als Anodenmaterial nur Platin in Betracht, da Blei unter diesen Bedingungen in Lösung gehen würde.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung; die Platinanode hatte 10,6 qcm Oberfläche und diente gleichzeitig als Rührer. Die Leukomalachitgrünlösung befand sich in einer Tonzelle von 45 ccm Inhalt; der Kathodenraum war mit 25 prozentiger Schwefelsäure gefüllt.

Die der Oxydation zu unterwerfende Lösung enthielt immer 1 gr Leukobase, welche in 35 ccm Essigsäure von verschiedener Konzentration gelöst wurde.

Ein Versuch mit 25 prozentiger Essigsäure konnte nicht ausgeführt werden, da sich 1 gr Leukobase in 35 ccm $HC_2H_3O_2$ dieser Konzentration nicht löste, wohl aber gelang es, bei Anwendung 50 prozentiger und 75 prozentiger Essigsäure eine Lösung zu erzielen und diese Lösungen

wurden der Elektrolyse unterworfen. Die Elektrolyse wurde in beiden Fällen so lange fortgesetzt, bis Gasentwicklung eintrat und die Menge der oxydierten Leukobase in derselben Weise berechnet wie bei den Versuchen in schwefelsaurer Lösung.

Die Ergebnisse der beiden Versuche sind nachstehend zusammengestellt:

	Stromstärke	Spannung	Versuchsdauer
1. Versuch ($HC_2H_3O_2$ 50 %)	0,1 Amp.	5,7 Volt	55 Minuten
2. Versuch ($HC_2H_3O_2$ 75 %)	0,1 Amp.	8,7 Volt	60 Minuten

Ueberraschend gross war die Ausbeute bei diesen Versuchen, sie betrug:

beim 1. Versuch: 57,30 %
beim 2. Versuch: 61,39 %

Die Ausbeuten waren hier bedeutend höher wie bei den analogen Versuchen in schwefelsaurer Lösung.

Am Schlusse der Versuche zur Oxydation der Malachitgrünleukobase möge noch eine Zusammenfassung der Ergebnisse mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer technischen Anwendung hier Platz finden.

Die elektrolytische Oxydation in saurer Lösung ist nach den Ergebnissen der angestellten Versuche für eine technische Verwertung nicht geeignet, die hiebei erzielten Ausbeuten sind bedeutend geringer wie die bei der rein chemischen Oxydation, in schwefelsaurer Lösung stieg die Ausbeute nicht über 57 % und auch in essigsaurer Lösung konnte unter den günstigsten Versuchsbedingungen nur eine Ausbeute von 61,40 % erreicht werden. Auch würde das Verfahren selbst durch die Anwendung von Diaphragmen zu umständlich und durch die Benützung von Platin als Anodenmaterial gegenüber dem billigen rein chemischen Oxydationsverfahren zu kostspielig werden. Ausserdem stellen sich der Reinigung des aus saurer Lösung erhaltenen Farbstoffs ganz bedeutende Schwierigkeiten entgegen, sodass dieselbe nur unter grossen Verlusten an Farbstoff zu erreichen ist.

Bedeutend günstiger liegen aber die Verhältnisse bei der Oxydation der Leukobase in alkalischer Lösung. Allerdings sind die Stromausbeuten wesentlich geringer wie die in der Technik erzielten. Da aber die apparative Anordnung sehr einfach ist, da ohne Diaphragmen gearbeitet werden kann und als Elektrodenmaterial das billige Eisen benützt wird, so könnte trotzdem an eine elektrolytische Oxydation gedacht werden, wenn nicht hiezu Alkohol notwendig wäre. Ausserdem ist man durch die geringe Löslichkeit der Malachitgrünleukobase gezwungen, sehr verdünnte Lösungen zu benützen, deren Verarbeitung auf Farbstoff natürlich unrationell ist. Unter diesen Umständen ist der einzige Vorzug, den das elektrolytische Verfahren gegenüber dem chemischen besitzt, nämlich der Fortfall des PbO_2 als Oxydationsmittel, nicht gross genug, die elektrolytische Darstellung in die Technik einzuführen.

Paraleukanilin.

Die Darstellung der zu diesen Versuchen nötigen Leukobase bewerkstelligte ich nicht auf synthetischem Wege, sondern durch Reduktion von krystallisiertem Parafuchsin, welches mir in liebenswürdigster Weise von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellt wurde. Ich arbeitete zunächst nach dem Verfahren von E. und O. Fischer[1]), indem ich 50 gr des vorher pulverisierten Farbstoffs in conc. HCl löste und als Reduktionsmittel Zinkstaub anwendete. Da aber das Pararosanilin sich in conc. HCl nur sehr schwierig löste und im Laufe der Reduktion erstarrte, so erhielt ich nur unbefriedigende Ausbeuten. Nach verschiedenen Versuchen gelang es mir, durch folgende Abänderung der genannten Methode die Ausbeute beträchtlich zu heben.

30 gr pulverisierten Farbstoff löste ich in 100 gr 20 prozentiger HCl und setzte unter Erwärmen im Wasserbad unter häufigem Umschütteln solange Zinkstaub in kleinen Portionen zu, bis die anfänglich dunkelbraun gefärbte Lösung nur noch schwach gelb war. Die Reinigung der so erhaltenen Leukobase wurde wieder nach den Angaben von E. und O. Fischer ausgeführt. Das schmutzig grau gefärbte Reaktionsprodukt, das neben dem salzsauren Salz der Leukobase auch Zink enthält, wurde rasch abfiltriert und der Niederschlag in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, um ihn von dem beigemengten Zink zu trennen. Die zinkfreie Lösung versetzte ich hierauf mit rauchender Salzsäure, wodurch sich das salzsaure Paraleukanilin als weisser Niederschlag abschied, der abgesaugt und mehrere Male mit conc. HCl ausgewaschen wurde. Zum Zwecke einer gründlichen Reinigung musste die Fällung mit HCl noch

1) A. 194, 260.

2 Mal wiederholt werden. Das so erhaltene salzsaure Paraleukanilin war aber immer noch ziemlich stark gefärbt und wurde daher wieder in heissem Wasser gelöst und mit Zinkstaub erhitzt. Nun wurde von dem Zinkstaub abfiltriert und im Filtrat das salzsaure Salz der Leukobase auskrystallisieren lassen. Die freie Base erhielt ich aus dem salzsauren Salz, indem ich letzteres in heissem Wasser löste und die wässerige Lösung mit Ammoniak versetzte; die Leukobase schied sich hiebei als schwach rötlich gefärbte amorphe Masse aus. Durch Umkrystallisieren aus Benzol, in dem es sich ziemlich schwer aber vollkommen auflöst und beim Erkalten wieder in schönen, schwach rötlich gefärbten Krystallen abscheidet, gelang es mir, das freie Paraleukanilin vollständig rein in schönen, schwach rötlich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 197,5 zu erhalten.

Es war meine Absicht, beim Paraleukanilin möglichst analog zu verfahren wie bei der elektrolytischen Oxydation der Malachitgrünleukobase; vor allem sollte auch hier das Hauptgewicht auf die Oxydation in alkalischer Lösung gelegt werden, dann aber auch ebenso wie bei Malachitgrün Versuche in saurer Lösung unter Anwendung verschiedener Elektroden angestellt werden.

I.

Oxydation in alkalischer Lösung.

Die elektrolytischen Oxydationen wurden in demselben Elektrolysierapparat ausgeführt, der schon bei der Elektrolyse der Malachitgrünleukobase in alkalischer Lösung Verwendung gefunden hatte.

Für die Elektrolysen benützte ich auch hier eine Lösung von 5 gr Leukobase in 1 l 96 prozentigem C_2H_5OH; die alkoholische Kaliumhydroxydlösung, die der Elektrolytflüssigkeit zugesetzt wurde, enthielt in 1 ccm 0,1 gr KOH.

Die Normallösung für die kolorimetrische Messung der Ausbeuten bereitete ich durch Auflösen von 0,02158 gr Farbstoff in 1 l 96 prozentigem C_2H_5OH; ein Zusatz von

alkoholischem Zinkchlorid zu dem Elektrolysenprodukt war hier nicht notwendig, da ja auch die Normallösung nicht das Chlorzinkdoppelsalz, sondern das einfache salzsaure Salz enthält. Die Normallösung hatte eine Verdünnung von 1 : 15000.

Bei den folgenden Versuchen wurden immer 400 ccm der alkoholischen Lösung des Paraleukanilins benützt, es wurden also immer 2 gr Leukobase der Elektrolyse unterworfen. Ich versuchte zunächst die Elektrolyse mit einer Stromstärke von 0,1 Amp. und einem Kalizusatz von 1 ccm KOH. Die durchschnittliche Spannung betrug 33,5 Volt; die Spannung betrug anfangs nur 31 Volt und blieb auch während der 1. Viertelstunde konstant. Nach dieser Zeit trat merkwürdigerweise eine Trübung des Elektrolyten ein und es schied sich ein rotbrauner Niederschlag aus, welcher wie die Untersuchung lehrte, aus Eisenhydroxyd bestand. Die Spannung war nach Verlauf einer Stunde auf 36 Volt gestiegen.

Diese Eisenhydroxydabscheidung beweist, dass bei der Oxydation der Fuchsinleukobase saure Körper entstehen, deren Anionen Eisen lösen, das dann durch das anwesende Kaliumhydroxyd abgeschieden wird als Ferrihydroxyd; es ist einleuchtend, dass auf diese Weise nach einiger Zeit der elektrolytische Oxydationsvorgang vollständig aufhören muss. Um diese Bildung von Eisenhydroxyd zu verhindern, wiederholte ich den eben beschriebenen Versuch und benützte an Stelle der Eisenanode eine gleich grosse Anode aus Platin; die Versuchsdauer war auch hier eine Stunde, die Spannung betrug 31 Volt; die Lösung, die ursprünglich schwach rötlich gefärbt gewesen war, nahm nach Durchleiten des Stromes eine bräunliche Farbe an, trübte sich aber nicht. Um die Menge der oxydierten Leukobase festzustellen, entnahm ich dem Elektrolyten 1 ccm und versetzte ihn mit der berechneten Menge alkoholischer Salzsäure; es trat statt der erwarteten roten Farbe eine rotbraune Färbung auf, es mussten also neben der Oxydation

des Paraleukanilins zu Farbstoff noch andere Oxydationsvorgänge sich abgespielt haben. Eine kolorimetrische Messung des Farbstoffs war natürlich unter diesen Umständen nicht möglich. Bei einem weiteren Versuch hielt ich folgende Bedingungen ein:

Stromstärke:	0,5 Amp.
Spannung:	38 Volt
Kalizusatz:	10 ccm
Versuchsdauer:	15 Minuten.

Es trat gleich nach Beginn der Elektrolyse eine Trübung der Flüssigkeit ein und an der Anode schieden sich braune harzige Massen ab, weshalb der Prozess wieder unterbrochen wurde. Es zeigte sich, dass die Leukobase nicht oxydiert worden war, ich musste also bei diesen Versuchen ein anderes Oxydationsprodukt erhalten haben. Um grössere Mengen dieses Körpers zu gewinnen, elektrolysierte ich unter obigen Bedingungen $3\,^1/_2$ Stunden. Es schieden sich während der Elektrolyse sehr grosse Mengen des schon beim vorigen Versuch erhaltenen braunen Harzes ab, wodurch eine erhebliche Steigerung der Spannung eintrat. Um dies zu verhindern, befreite ich die Anode nach je einer halben Stunde von dem anhaftenden Harz. Das Harz wurde gesammelt und als Aldehydharz charakterisiert.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Elektrolytflüssigkeit von dem Harz abfiltriert und im Filtrat durch Einleiten von Kohlendioxyd das noch vorhandene KOH in unlösliches K_2CO_3 übergeführt und abermals filtriert. Die so erhaltene alkalifreie, braun gefärbte Lösung dampfte ich in einem Erlenmeyer Kolben ab und erhielt dabei einen braungelb gefärbten Rückstand. Derselbe wurde auf ein Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und schliesslich auf einen Tonteller gestrichen und getrocknet. Einen Teil des getrockneten Rückstandes löste ich in C_2H_5OH und versetzte die alkoholische Lösung mit Chloranillösung; es trat intensive Rotfärbung ein, der Körper bestand also der

Hauptsache nach aus unveränderter Leukobase. Bemerkenswert war, dass neben der Leukobase sich schwarze Klümpfchen zeigten, die sich bei Zusatz von Schwefelsäure mit blauer Farbe lösten.

Die mit Parafuchsin in alkalischer Lösung angestellten Versuche hatten also ergeben, dass Leukoparafuchsin unter den beschriebenen Bedingungen kaum zu Farbstoff oxydiert wird, sondern dass tiefergreifende Oxydationen eintreten und damit Zerstörung eines Teiles der Substanz erfolgt. Die Bildung von Eisenoxydhydrat beweist ferner, dass unter den entstehenden Oxydationsprodukten saure Körper sein müssen. Die Verwendung von Platin als Anodenmaterial beseitigt zwar den Uebelstand der Eisenhydroxydabscheidung, doch hat sie den Nachteil, dass unter diesen Bedinggungen der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird, welcher in alkalischer Lösung Aldehydharz bildet, das die Elektroden überzieht. Um diese Aldehydharzbildung zu verhindern, versuchte ich noch einen neutralen Elektrolyten und zwar benützte ich Natriumperchlorat, das sich in Alkohol leicht löst. Ich arbeitete unter den gleichen Versuchsbedingungen wie sie bereits bei den ersten Versuchen angewandt worden waren, nur wurde hier kein Kalizusatz gemacht, sondern ich setzte dem Elektrolyten 2 gr $NaClO_4$ zu.

Spannung: 2,6 Volt
Stromstärke: 0,5 Amp.
Versuchsdauer: 1,5 Stunden.

Unter diesen Bedingungen trat plötzlich eine ganz andere Reaktion ein; es schied sich während der Elektrolyse ein violetter Körper ab, den ich abfiltrierte; ein kleiner Teil hievon ergab, in C_2H_5CH gelöst und mit Chloranillösung versetzt, Violettfärbung; es hatte sich also auch unter diesen Bedingungen kein Fuchsin gebildet, sondern es war bei der Elektrolyse ein anderer Körper entstanden.

Da die Menge des gebildeten Körpers zu gering war, um Versuche damit anstellen zu können, führte ich obigen Versuch nochmals aus und zwar mit zweistündiger Dauer.

Mit dem hiebei erhaltenen Elektrolysenprodukt vereinigte ich noch das Produkt eines Versuches, bei dem ich 5 gr Leukobase, in 400 ccm C_2H_5OH (96%) unter Zusatz von 2 gr $NaClO_4$ gelöst, 7 Stunden elektrolysiert hatte bei einer Stromstärke von 0,5 Amp. und einer Spannung von 21,5 Volt.

Die bei beiden Versuchen erhaltene Elektrolytflüssigkeit wurde abfiltriert und mit dem intensiv violet gefärbten Filterrückstand Lösungsversuche angestellt, um eine Trennung des neu erhaltenen Körpers von dem ihm beigemengten Fuchsin ausführen zu können. Es ergab sich hiebei folgendes Verhalten:

In C_2H_5OH	schwer löslich
» $C_5H_{11}OH$	» »
» C_6H_6	unlöslich
» $C_6H_5NH_2$	leicht löslich
» $(C_2H_5)_2O$	unlöslich.

Es erschien am sichersten, zur Reinigung das Verhalten gegen Anilin und Aether zu benützen. Ich löste den Körper in Anilin auf und versetzte mit Aether und filtrierte den Niederschlag ab; das Filtrat zeigte auf Zusatz alkoholischer Chloranillösung Rotfärbung, in diesem Teil befand sich also unverändertes Paraleukanilin. Der Filterrückstand wurde mit heissem Alkohol behandelt, worin er sich mit brauner Farbe löste; die Prüfung mit Chloranillösung ergab Violettfärbung, es war also mit Hilfe dieser Operation gelungen, eine teilweise Trennung der Fuchsinleukobase von dem neuen Körper herbeizuführen.

Um eine noch weitergehende Reinigung zu ermöglichen, prüfte ich noch das Verhalten gegen einige andere Lösungsmittel und zwar benützte ich hiezu Gemische von Lösungsmitteln. In einem Gemenge von gleichen Teilen Anilin und Amylalkohol löste sich der Körper beim Erwärmen sehr leicht auf, doch trat beim Erkalten keine Ausscheidung ein; ebenso verhielt er sich gegenüber einem Gemenge von gleichen Teilen Anilin und Aethylalkohol;

auch eine Fällung aus der Lösung in Anilin durch Zusatz von Benzol war nicht zu bewerkstelligen, es blieb also nur die schon benützte Methode — Lösen in Anilin und Fällen mit Aether — zur Reinigung übrig.

Es gelang nun allerdings nicht, den Körper, welcher durch Oxydation eine violette Färbung ergibt, vollkommen zu reinigen und der Analyse zuzuführen. Eine einfache Ueberlegung lässt aber auf die Natur des hier entstandenen neuen Körpers schliessen. Die Bildung von Aldchydharz lässt vermuten, dass bei der Elektrolyse sich nicht das Carbinol bildet, sondern dass der Sauerstoff zur Oxydation von Alkohol zu Aldehyd verwendet wird. Dieser Aldehyd reagiert mit den freien Amidogruppen des Fuchsins in der Weise, dass der Aldehydsauerstoff sich mit den Amidogruppen zu Wasser verbindet, während die Reste sich vereinigen. Es wäre möglich, dass entweder eine, 2 oder 3 Amidogruppen mit Aldehyd reagieren und wir würden im vorliegenden Fall eine oder auch mehrere Schiff'sche Basen des Leukopararosanilins, mit Acetaldehyd haben. Eine Verbindung des Leukopararosanilins mit 3 Acetaldehydgruppen ist bereits auf rein chemischem Wege von Gattermann und Wichmann[1]), bez. Miller und Plöchl hergestellt und besitzt blaue Farbe; die niederen Kondensationsprodukte dürften entweder violett gefärbt sein oder aber es ist die Violettfärbung des neuen Körpers durch einen Fuchsingehalt bedingt.

Die hier sich abspielenden Prozesse verlaufen im Sinne folgender Gleichungen:

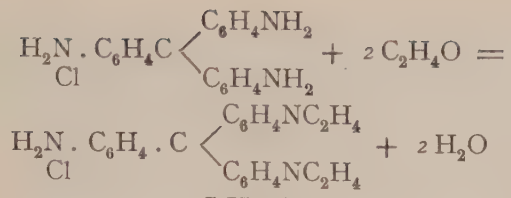
I.

$$\underset{Cl}{H_2N} - C_6H_4 . C \begin{cases} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{cases} + C_2H_4O =$$

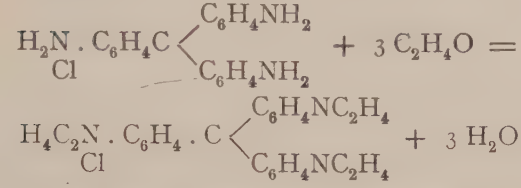
$$\underset{Cl}{H_2N} . C_6H_4C \begin{cases} C_6H_4NC_2H_4 \\ C_6H_4NH_2 \end{cases} + H_2O$$

1) Ber. 24, 1700.

II.



III.



Eine Stütze findet diese Anschauung der Bildung einer Schiff'schen Base darin, dass es mir gelang, aus Leukanilin und Acetaldehyd den gleichen Körper zu erhalten, welcher mit Chloranil Violettfärbung ergab.

Versuch in methylalkoholischer Lösung.

Ich stellte noch einen Versuch an, bei dem ich an Stelle von Aethylalkohol Methylalkohol als Lösungsmittel benützte, in der Hoffnung, hier vielleicht besser zu charakterisierende Verbindungen zu erhalten.

Ich löste 2 gr Leukobase in 400 ccm CH_3OH und setzte der Elektrolytflüssigkeit 2 gr $NaClO_4$ zu. Als Elektrodenmaterial kam hier wegen der Gegenwart von $NaClO_4$ nur Platin inbetracht. Während der Elektrolyse wurde die Flüssigkeit durch einen Rührer in fortwährender Bewegung gehalten. Ich benützte eine Stromstärke von 0,1 Amp., die auftretende Spannung betrug 5,5 Volt. Die Elektrolyse wurde 10 Stunden lang fortgeführt, nach je einer Stunde wurde aus dem Elektrolyten eine Probe herausgenommen und mit Chloranillösung geprüft. Es trat Violettfärbung ein, es hatte sich also auch hier eine Schiff'sche Base gebildet. Während der Elektrolyse hatten sich an der Anode braune harzige Massen abgeschieden, die ich nach Beendigung des Versuches abfiltrierte. Den Filterrückstand wusch ich mit Alkohol aus und prüfte nach dem

Trocknen mit Chloranillösung; es trat auch hier Violettfärbung ein, wodurch die Bildung einer Schiff'schen Base bewiesen war; es gelang aber nicht, genau zu charakterisierende Verbindungen zu erhalten.

II.

Oxydation in saurer Lösung.

Ausser den Versuchen in alkalischer Lösung führte ich noch einige Versuche in schwefesaurer und essigsaurer Lösung aus, um eventuell zu besseren Resultaten zu kommen.

Oxydation in schwach schwefelsaurer Lösung.

Die Versuche wurden in demselben Apparat ausgeführt, der schon bei den entsprechenden Versuchen zur Oxydation der Malachitgrünleukobase Verwendung gefunden hatte. Die Anode war beweglich eingerichtet, im Kathodenraum befand sich verd. H_2SO_4. Zur Herstellung der Elektrolytflüssigkeit wurde 1 gr der Fuchsinleukobase gelöst in 8,9 ccm norm. H_2SO_4 und mit destilliertem Wasser verdünnt auf 50 ccm.

Zuerst verwendete ich als Anode ein Bleiblech von 30 qcm Oberfläche und elektrolysierte mit einer Stromstärke von 0,1 Amp. 45 Minuten lang; die Spannung betrug 3,98 Volt. Da der Versuch, das gebildete Rosanilin kolorimetrisch zu bestimmen, nicht durchführbar war, suchte ich den Farbstoff zu isolieren. Zu diesem Zweck wurde die gelb gefärbte Elektrolytflüssigkeit mit Na_2CO_3 neutralisiert und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Den getrockneten Niederschlag behandelte ich mit einer kleinen Menge Essigäther, in welchem die Farbbase schwerer löslich ist wie die Leukobase und filtrierte von dem nicht in Lösung gegangenen Rückstand ab. Durch Zusatz von Benzin zur Lösung fiel neben sehr vielen Schmieren auch die Farbbase aus. Die fraktionierte Fällung wurde solange fortgesetzt, bis auf weiteren Zusatz von Benzin die unveränderte Leukobase

ausfiel. Die einzelnen Fraktionen löste ich hierauf wieder in Essigäther; ein Zusatz von Benzin ergab die Anwesenheit von geringen Mengen Farbstoff; der Hauptsache nach schieden sich auch jetzt nur Schmieren ab.

Ich stellte nun noch 2 Versuche in schwefelsaurer Lösung an, doch ergaben auch diese nur sehr geringe Mengen von Farbstoff. Die Stromstärke bei diesen Versuchen betrug 0,1, bez. 0,5 Amp.; die jeweiligen durchschnittlichen Spannungen waren beim 1. Versuch 3,4 Volt, beim 2. Versuch 3,7 Volt; die Versuchsdauer betrug im 1. Fall 7 Stunden, im 2. Fall 4 Stunden.

Bei den Versuchen mit Bleianode liess sich in allen 3 untersuchten Fällen die Bildung von grossen Mengen von Bleisuperoxyd konstatieren, dem Bleisulfat beigemengt war. Die Oxydation verläuft also hier zum grossen Teil in anderer Richtung als zur Bildung von Farbstoff.

Bei weiteren Versuchen wurde deshalb die Bleianode durch eine gleich grosse Platinanode ersetzt, die Elektrolytflüssigkeit wurde in der gleichen Weise hergestellt wie bei den früheren Versuchen.

Es wurde ein Versuch mit einer Stromstärke von 0,1 Amp. und einer Versuchsdauer von 6 Stunden ausgeführt, die angewandte Spannung betrug 3,1 Volt. Die Elektrolytflüssigkeit war während der beiden ersten Stunden farblos, später nahm sie gelbe Farbe an. Nach je einer Stunde wurde eine Probe entnommen und mit Ammoniak fast neutralisiert; es war aber Farbstoff nur in Spuren gebildet worden.

Oxydation in essigsaurer Lösung.

Die Versuche in schwefelsaurer Lösung hatten ein sehr ungünstiges Resultat zu Tage gefördert, da hiebei eine Oxydation der Leukobase fast gar nicht eingetreten war. Da das Leukomalachitgrün in essigsaurer Lösung gute Resultate ergeben hatte, so führte ich nun auch mit Leukoparafuchsin einige Versuche in essigsaurer Lösung aus, um

zu sehen, ob hier eine Oxydation der Leukobase leichter zu bewerkstelligen sei.

Der bei den Versuchen in schwefelsaurer Lösung benützte Apparat fand auch hier Verwendung, das Diaphragma, als welches eine poröse Tonzelle von 50 ccm Inhalt verwendet wurde, bildete gleichzeitig den Anodenraum: die beiden Elektroden bestanden aus Platin; die Anode, die eine Oberfläche von 10 qcm besass, war an einer Rückvorrichtung befestigt, so dass sie als Rührer benützt werden konnte.

Der Elektrolyse wurde eine Lösung von 1 gr Paraleukanilin in 35 ccm Essigsäure unterworfen; im Kathodenraum befand sich Natriumacetatlösung. Die Versuche wurden solange fortgesetzt, bis sich an der Anode Sauerstoff entwickelte und aus der angewandten Strommenge die theoretische Stromausbeute berechnet. Nach Durchleiten des Stromes färbte sich die Lösung rot, ein Zeichen, dass bei der Elektrolyse sich wirklich Farbstoff bildete. Bei 2 Versuchen erhielt ich folgende Resultate:

	1. Versuch	2. Versuch
Stromstärke in Amp.	0,1	0,5
Spannung in Volt	8,2	11,5
Versuchsdauer in Minuten	30	10
Ausbeute in Prozent	26,88	44,8.

Auch in eisessigsaurer Lösung wurden verhältnismässig gute Ausbeuten erzielt. Es wurde als Elektrolyt eine Lösung von 1 gr Fuchsinleukobase in 45 ccm Eisessig benützt, im Kathodenraum befand sich ein Gemisch von gleichen Teilen 40 prozentiger Essigsäure und Natriumacetatlösung. Ich arbeitete mit einer Stromstärke von 0,25 Amp., die hiebei auftretende Spannung betrug 45 Volt. Nach 15 Minuten wurde der Versuch unterbrochen, da nach dieser Zeit Sauerstoffentwicklung eintrat; gleichzeitig war hier eine sehr heftige Erhitzung zu beobachten. Die Ausbeute betrug 38,6 %.

Schliesslich bemühte ich mich, das bei der Elektrolyse gebildete Fuchsin in reinem Zustand zu isolieren, um durch Vergleichen mit einer Fuchsinlösung von bestimmtem Gehalt die wirkliche Menge des oxydierten Paraleukanilins finden zu können. Ich führte zu diesem Zweck noch einen Versuch aus, bei dem der Zutritt des Luftsauerstoffs verhindert wurde, indem ich die Tonzelle durch einen Korkstopfen verschloss. Der Elektrolyt war erhalten worden durch Lösen von 1 gr Paraleukanilin in 50 ccm Eisessig; die sonstigen Anordnungen waren die gleichen wie beim vorhergehenden Versuch. Die Stromstärke betrug hier nur 0,02 Amp. bei einer Spannung von 9,7 Volt. Die Versuchsdauer war 8 Stunden.

Das Elektrolysenprodukt verarbeitete ich in nachstehender Weise: Ich neutralisierte zunächst die Lösung mit Na_2CO_3 und filtrierte den entstandenen Niederschlag ab. Den Niederschlag zog ich mit möglichst wenig Essigäther aus und fällte in der Lösung den Farbstoff fraktioniert mit Benzin aus; die Fällung setzte ich so lange fort, bis auf weiteren Zusatz von Benzin unveränderte Leukobase ausfiel. Die einzelnen Fraktionen behandelte ich in der gleichen Weise wie vorher. Bei der erstmaligen Auflösung des durch Na_2CO_3 entstandenen Niederschlags war die Hauptmasse des Farbstoffs am Filter haften geblieben; ich laugte deshalb das Filter mit abs. C_2H_5 OH aus, wobei das Fuchsin mit schön roter Farbe in Lösung ging. Diese Lösung wurde dann konzentriert und mit $^1/_{10}$ norm. alkoholischer Salzsäure versetzt. Es war bei diesem Versuch Farbstoff in grösseren Mengen gebildet worden, doch war ein Vergleich mit der Normalfuchsinlösung auch hier wegen der verschiedenen Färbung der beiden Lösungen nicht durchzuführen.

Versuche mit Cerosulfat in schwefelsaurer Lösung.

Es erschien noch interessant, die elektrolytische Oxydation des Paraleukanilins mit Hilfe eines Sauerstoffüber-

trägers herbeizuführen. Als Sauerstoffüberträger wählte ich Cerosulfat, das ich in 3,2 prozentiger Lösung verwandte.

Die Elektrolytflüssigkeit hatte bei allen hier ausgeführten Versuchen ein Volumen von 50 ccm und zwar enthielt sie 1 gr Paraleukanilin in 9 ccm norm. H_2SO_4, ausserdem eine bei den einzelnen Versuchen verschiedene Menge von Cerosulfatlösung; durch Zusatz von Wasser wurde das Volumen immer auf 50 ccm gebracht. Im Kathodenraum befand sich verd. H_2SO_4; die Elektroden bestanden bei den beiden ersten Versuchen aus Platin, beim 3. Versuch benützte ich Bleielektroden. Ich führte Versuche mit 0,1 Amp. und 0,5 Amp. aus und zwar bei letzterer Stromstärke unter Verwendung von Platin- und Bleielektroden; die jeweiligen Spannungen waren 2,9 Volt, 5,0 Volt und 4,0 Volt; der 1. Versuch währte 2 Stunden, die andern beiden Versuche hatten eine Dauer von je einer Stunde.

Beim 1. Versuch setzte ich zum Elektrolyten nur 1 ccm der Cerosulfatlösung zu; der Zusatz beim 2. und 3. Versuch betrug je 10 ccm. Während der Elektrolyse war eine Veränderung im Elektrolyten nicht zu beobachten. Eine Untersuchung des Elektrolysenproduktes ergab, dass auch bei Anwendung von Cerosulfat eine Bildung von Fuchsin nicht eingetreten war.

Versuche mit Triacetylleukanilin.

Die Versuche zur Oxydation des Paraleukanilins hatten abgesehen von den Versuchen in essigsaurer Lösung keine nennenswerte Ausbeuten ergeben. In alkalischer Lösung trat hier eine weitergehende Oxydation ein, bei Benützung von Platinelektroden bildeten sich der Hauptsache nach Schiff'sche Basen.

Dieses merkwürdige, von dem Malachitgrün vollständig verschiedene Verhalten kann nur durch die freien Amidogruppen im Paraleukanilin bedingt sein. Es lag daher die Möglichkeit nahe, dass die Oxydation zur Farbbase besser verläuft, wenn die freien Amidogruppen des Triamido-

triphenylmethans unwirksam gemacht werden. Am einfachsten erschien es, die Triacetylverbindung des Paraleukanilins, die schon E. Fischer hergestellt hat, für die elektrolytische Oxydation zu benützen.

Das Triacetylleukanilin bereitete ich genau nach den Angaben von E. Fischer[1]). 35 gr Triamidotriphenylmethan wurden mit 80 gr Essigsäureanhydrid eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt; hierauf wurde die so erhaltene rötlich gefärbte Lösung mit Wasser versetzt, wobei sich eine harzige Masse abschied, die beim längeren Stehen büchelig gruppierte Nadeln bildete. Dieselben wurden in C_2H_5OH gelöst und aus der Lösung die erhaltene Substanz auskrystallisieren lassen. Nach dem Trocknen auf dem Tonteller zeigte sie einen Schmelzpunkt von 240°.

Dieses Triacetylprodukt gibt bei der Oxydation zum Carbinol ungefärbte Salze; sollte daher die Bestimmung der Oxydation möglich sein, so mussten zuvor die Acetylverbindungen verseift werden, ich versuchte daher, in welchen Mitteln dies gelingt und fand, dass die Verseifung sehr rasch mit alkoholischer Kalilauge beim Erhitzen eintritt, dann aber auch mit conc. Salzsäure, doch erst nach längerer Zeit.

Die Elektrolyse konnte nicht in alkalischer Lösung bewerkstelligt werden, da sonst eine Verseifung des Triacetylleukanilins eintritt. Ich benützte daher als Zusatz zur alkoholischen Lösung der Acetylverbindung Natriumperchlorat. Zu den Versuchen diente eine Lösung, welche 3 gr des Triacetylleukanilins und 2 gr $NaClO_4$ in 1 l 96 prozentigem C_2H_5OH enthielt. Von dieser Flüssigkeit wurden immer 400 ccm der Elektrolyse in dem Elektrolysenapparat, der schon bei der Elektrolyse des Malachitgrüns in alkalischer Lösung Verwendung gefunden hatte, also ohne Diaphragma unterworfen.

---

1) B. 16, 1303.

Die Kathode bestand aus Eisen, die Anode dagegen aus Platin; das Platinblech hatte eine einseitige Oberfläche von 84 qcm. Ich führte 2 Versuche mit einer Stromstärke von 0,1 Amp. aus; beim 2. Versuch war noch ein Zusatz von 1,5 ccm KOH gemacht worden; die Spannung betrug im 1. Fall 6,4 Volt, im 2. Fall 25 Volt; den 1. Versuch führte ich 90 Minuten fort, die Versuchsdauer des 2. Versuches war eine Stunde. Nach Durchleiten des Stromes färbte sich in beiden Fällen die Elektrolytflüssigkeit gelb.

Das Elektrolysenprodukt wurde in beiden Fällen in gleicher, im folgenden näher beschriebenen Weise untersucht. Die gelblich gefärbte Lösung wurde eingedampft und der Eindampfrückstand zur Entfernung des $NaClO_4$ mit Wasser ausgelaugt. Der Rückstand wurde hierauf in einem mit Stopfen und offener Kapillarröhre verschlossenen Erlenmeyer Kolben mit vorher ausgekochter Salzsäure erhitzt, um die Essigsäurereste aus der Acetylverbindung abzuspalten. Die entstehende dunkel gefärbte Lösung wurde vorsichtig mit Ammoniak versetzt, bis der Ueberschuss an Salzsäure abgestumpft war; sie besass dann eine ganz intensiv rote Farbe, konnte aber nicht nach ihrem Gehalt an Farbstoff bestimmt werden, da die Färbung mit der des Fuchsins nicht übereinstimmte.

Krystallviolettleukobase.

Für die hier ausgeführten Versuche stand mir eine grössere Menge reiner Krystallviolettleukobase zur Verfügung, die ich den Höchster Farbwerken verdanke.

I.

Oxydation in alkalischer Lösung.

Die Leukobase des Krystallvioletts enthält keine freien Amidogruppen, es war daher zu erwarten, dass sich das Verhalten derselben bei der elektrolytischen Oxydation im grossen und ganzen an das der Malachitgrünleukobase anschliesst.

Die für die Elektrolyse dienende Lösung enthielt 1 gr Leukobase in 1 l 96prozentigem Alkohol. Dem Elektrolyten wurden wieder wechselnde Mengen alkoholischer Kalilauge zugesetzt, von der 1 ccm 0,1 gr KOH enthielt. Die Menge der oxydierten Leukobase bestimmte ich auch hier mit Hilfe des Lintner'schen Kolorimeters durch Vergleichen mit einer Normallösung (1 : 15000). Die Normalkrystallviolettlösung war erhalten durch Lösen von 0,02716 gr Krystallviolett in 1 l C_2H_5OH (96 %).

Erste Versuchsreihe

0,1 Amp. = 0,0006 Amp. Stromdichte.

Ein Versuch mit obiger Stromdichte mit einem Kalizusatz von 0,5 ccm KOH konnte nicht durchgeführt werden, da die hiebei auftretende Spannung über 60 Volt betrug; bei einem Kalizusatz von 1—3 ccm KOH erhielt ich messbare Ausbeuten, im letzteren Falle allerdings nur Spuren. Die Versuchsdauer war bei allen Versuchen 30 Minuten. Die Versuchsergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst:

Kali-menge in ccm	Stromstärke	Spannung	Abgeschiedene Cu-Menge	Verdünnung in ccm	Strom-ausbeute in %
1	0,1	62,0	0,116	4,7	17,75
2	0,1	42,0	0,109	1,5	8,1
3	0,1	21,0	0,121	0	Spuren

Die grösste Ausbeute war also bei einem Kalizusatz von 1 ccm KOH erzielt worden, bei weiterem Kalizusatz nahm die Ausbeute immer mehr ab und bei 3 ccm KOH konnten nur noch Spuren von Leukobase oxydiert werden. Bemerkenswert war, dass bei den Versuchen mit einem Kalizusatz von 2 resp. 3 ccm KOH eine Abscheidung von Eisenhydroxyd eintrat, ein Verhalten, das vollständig verschieden von dem der Malachitgrünleukobase ist.

Zweite Versuchsreihe

0,2 Amp. = 0,0012 Amp. Stromdichte.

Bei Anwendung dieser Stromstärke konnte ich der Hauptsache nach dieselben Verhältnisse beobachten wie bei der 1. Versuchsreihe; die Versuchsdauer betrug auch hier 30 Minuten; Oxydation trat hier nur bei einem Kalizusatz von 2 bezw. 3 ccm KOH ein, bei einem Zusatz von 4 ccm KOH war Farbstoff nur spurenweise gebildet worden. Der in der vorigen Reihe ausgeführte Versuch mit 1,0 ccm KOH konnte hier nicht durchgeführt werden, da der Widerstand im Elektrolyten so gross war, dass die zur Verfügung stehende Spannung von 60 Volt nicht ausreichte. Die Versuchsbedingungen und Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Kali-menge in ccm	Stromstärke	Spannung	Abgeschiedene Cu-Menge	Verdünnung in ccm	Strom-ausbeute in %
2	0,2	62,0	0,151	17,4	43,08
3	0,2	47,2	0,149	14,4	36,5

Auch bei der Stromstärke von 0,2 Amp. nahm also die Stromausbeute mit zunehmendem Kaligehalt ab.

Dritte Versuchsreihe

0,04 Amp. = 0,00024 Amp. Stromdichte.

Die hier ausgeführten Elektrolysen wurden alle mit einem Kalizusatz von 1 ccm KOH ausgeführt. Beim 1. Versuch kamen die bisher benützten Eisenelektroden zur Anwendung; die Spannung betrug hier 20 Volt. Der Versuch konnte nicht zu Ende geführt werden, sondern wurde nach 15 Minuten unterbrochen, da sich während der Elektrolyse beträchtliche Mengen von Ferrihydroxyd bildeten und auch Leukobase aus der alkoholischen Lösung sich abschied.

Um diese Abscheidung der Leukobase zu verhindern, erwärmte ich bei einem 2. Versuch auf ca. 60°. Die Abscheidung der Leukobase war zwar hierdurch verhindert, doch war nun die Eisenhydroxydabscheidung noch intensiver wie beim vorhergehenden Versuch.

Ich entschloss mich deshalb, an Stelle der Eisenanode eine gleich grosse Anode von Nickelblech zu benützen und elektrolysierte nun unter sonst völlig gleichen Bedingungen. Es trat bald nach Beginn der Elektrolyse eine Trübung ein und es schied sich allmählich eine beträchtliche Menge Nickelhydroxyd ab.

Diese Erscheinung war sehr überraschend, denn bei dem ähnlich konstituierten Tetramethyldiamidotriphenylmethan war unter den gleichen Versuchsbedinguugen eine Bildung von Eisenhydroxyd nicht eingetreten. Ich kam auf den Gedanken, ob nicht das zu den Versuchen benützte Kaliumhydroxyd selbst schon die Bildung von Ferrihydroxyd bei Anwendung von Eisenelektroden verursacht; denn die Möglichkeit war nicht ausgeschlossen, dass das KOH unrein war. Um dies zu konstatieren, führte ich eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Stromstärken aus. Es wurden immer zu 400 ccm C_2H_5OH eine bestimmte Anzahl ccm alkoholischer Kalilauge gesetzt und dann bei Anwendung von Eisenelektroden je $^1/_4$ Stunde lang elektrolysiert. Es wurden folgende Versuche ausgeführt:

Kalizusatz	Stromstärke	Spannung
2 ccm	0,04 Amp.	21,0 Volt
	0,1 Amp.	41,5 Volt
	0,175 Amp.	60,0 Volt
4 ccm	0,04 Amp.	10,5 Volt
	0,1 Amp.	29,5 Volt
	0,2 Amp.	41,0 Volt
	0,325 Amp.	62,0 Volt

Bei allen diesen Versuchen war nur eine spurenweise Bildung von Ferrihydroxyd zu konstatieren.

Versuche mit einer Spannung von 62 Volt.

Da sich ergeben hatte, dass die Abscheidung von Eisenhydroxyd vornehmlich bei sehr niederen Stromstärken eintrat, so führte ich nun einige Versuche aus, bei denen die Spannung den höchst zulässigen Wert von 62 Volt hatte, durch eine Veränderung des Kalizusatzes erhielt ich dann verschiedene Stromstärken. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie die bisherige, die Elektroden bestanden beide aus Eisen. Für die Elektrolyse diente eine Flüssigkeit, die durch Auflösen von 0,75 gr Leukobase in 1 l 96 prozentigem C_2H_5OH erhalten worden war.

Es wurden Versuche ausgeführt mit 1, 2 und 3 ccm KOH; die jeweilig auftretenden Stromstärken waren 0,1, 0,2 und 0,3 Amp. Die Versuchsdauer beim 1. Versuch war 30 Minuten, beim 2. Versuch 15 Minuten und bei dem Versuch mit 0,3 Amp. nur 10 Minuten. Nach diesem Zeitraum trat an der Anode immer Gasentwicklung auf und wurde der Versuch unterbrochen. Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle enthalten.

	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Versuchsdauer in Minuten	Stromausbeute in %
1. Versuch	0,1	62	30	16,9
2. Versuch	0,2	62	15	42,9
3. Versuch	0,3	62	10	Spuren

Bei diesen 3 Versuchen war Eisenhydroxydabscheidung zwar zu beobachten, doch war sie nur sehr gering; am stärksten war sie bei dem Versuch mit einem Kaligehalt von 1 ccm KOH; bei einem Zusatz von 3 ccm KOH bildeten sich nur Spuren von Eisenhydroxyd.

Die Bildung von Ferrihydroxyd machte einen Vergleich der oxydierten Leukobase mit der Normalkrystallviolettlösung unmöglich. Ich führte deshalb einige Versuche aus, bei denen ich an Stelle der Eisenanode eine gleich grosse Anode von Platin benützte; bei 2 Versuchen diente als Anode ein Kohlestab von 10 mm Durchmesser; die sonstige Versuchsanordnung war hier die gleiche wie bei den vorigen Versuchen. Es wurden folgende Versuche durchgeführt.

	Stromstärke in Amp.	Spannung in Volt	Versuchsdauer in Minuten	Kalizusatz in ccm	Stromausbeute in %
Versuche mit der Pt-Anode	0,04	21,0	120	1,0	Spuren
	0,02	10,35	120	1,0	Spuren
	0,1	56,0	30	1,0	Spuren
Versuche mit der Kohle-Anode	0,04	19,5	120	1,0	Spuren
	0,2	52	30	1,0	12,0

Die Anwendung von Platin- resp. Kohleanoden verhinderte zwar die Ausscheidung von Eisenhydroxyd bei niederen Stromstärken, doch gelang es auch bei Anwendung dieser Elektroden nicht, bei niederen Stromstärken mehr

wie Spuren von Farbstoff zu erhalten. Bei höherer Stromstärke waren die Ausbeuten um vieles schlechter wie bei den gleichen Versuchen unter Anwendung von Eisen als Anodenmaterial.

II.

Oxydation in saurer Lösung.

A) Oxydation in schwach schwefelsaurer Lösung.

Es wurde auch hier mit Tondiaphragmen gearbeitet. Die Elektrolytflüssigkeit wurde durch Auflösen von Leukobase in einem kleinen Ueberschuss von H_2SO_4 und Verdünnen der so erhaltenen Lösung mit Wasser hergestellt. Die Elektroden bestanden aus Platin, die Anode war beweglich und diente als Rührer. Eine kolorimetrische Messung der Ausbeute war nicht möglich, da das schwefelsaure Salz blaue Farbe zeigt. Es wurde deshalb die Elektrolyse so lange fortgesetzt, bis an der Anode Sauerstoffentwicklung bemerkbar war.

Ich führte 2 Versuche in schwefelsaurer Lösung aus, beim 1. Versuch wurde 1 gr Leukobase in 10 ccm norm. H_2SO_4 gelöst und mit 40 ccm Wasser verdünnt. Die Elektrolyse dauerte 35 Minuten bei einer Stromstärke von 0,2 Amp. und einer Spannung von 3,3 Volt. Die Ausbeute berechnete sich hieraus zu 89,9 %.

Beim 2. Versuch hatte ich 1 gr Leukobase gelöst in 8 ccm norm. H_2SO_4 und mit Wasser auf 50 ccm verdünnt. Die Versuchsdauer betrug hier nur 8 Minuten; ich arbeitete mit einer Stromstärke von 0,4 Amp. und einer Spannung von 4,4 Volt; die Ausbeute betrug 40,37 %.

B) Oxydation in essigsaurer Lösung.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Versuchen in schwefelsaurer Lösung. Im Kathodenraum befand sich bei allen Versuchen 12 prozentige $HC_2H_3O_2$. Die Elektrolytflüssigkeit wurde hergestellt durch Lösen von

1 gr Leukobase in 50 ccm $HC_2H_3O_2$ von verschiedener Konzentration. Beim 1. Versuch benützte ich Eisessig, beim 2. Versuch 50 prozentige, und beim 3. Versuch 25 prozentige $HC_2H_3O_2$. Die Ergebnisse der 3 Versuche sind in nachstehender Tabelle enthalten.

	Stromstärke in Amp.	Spanuung in Volt	Versuchsdauer in Minuten	Stromausbeute in %
1. Versuch	0,2	30,0	26	65,61
2. Versuch	0,2	14,0	18	45,42
3. Versuch	0,2	26,0	15	37,85

Alle diese Versuche hatten also verhältnismässig gute Ausbeuten ergeben.